

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

ES	451566	A1
FECHA DE PRESENTACION		

(Case R-2296)

**PATENTE DE INVENCIÓN**

PRORROGAS:		
20 21 NUMERO	22 FECHA	23 PAIS
75 29 030	17 Septiembre 1975	Francia
24 FECHA DE PUBLICIDAD	25 CLASIFICACION INTERNACIONAL	26 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO 7C	
27 TITULO DE LA INVENCIÓN		
"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE AMINAS AROMATICAS"		
28 SOLICITANTE (S)		
SOCIETE TOULOUSAIN DE PRODUITS CHIMIQUES "TOLOCHIMIE"		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
25, Quai Paul Doumer - 92408 - COURBEVOIE (Francia)		
29 INVENTOR (ES)		
Serge DOUBOVETZKY Peter FORSCHNER François MONTAZEAU		
30 TITULAR (ES)		
SOCIETE TOULOUSAIN DE PRODUITS CHIMIQUES "TOLOCHIMIE"		
31 REPRESENTANTE		
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial		

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación en continuo de aminas aromáticas mediante hidrogenación catalítica en fase líquida de los derivados nitrados correspondientes. La invención se refiere más concretamente a un procedimiento de fabricación de la anilina a partir de nitrobenzeno.

La fabricación de aminas aromáticas y en particular la anilina, tiene mucha importancia industrial. Esta fabricación en general se realiza hidrogenando los derivados nitrados en un medio reaccional líquido homogéneo en el cual se asegura la homogeneidad de la fase líquida mediante la presencia de un alcohol como el alcohol metílico o el alcohol etílico. El empleo de alcohol en el medio reaccional puede dar lugar a inconvenientes graves, como puede ser la presencia de derivados alquílicos de la amina, si la temperatura sobrepasa cierto valor.

Por esta razón se han propuesto procedimientos de preparación de aminas aromáticas en los que se emplea la amina producida precisamente en la reacción, como disolvente en la reacción de hidrogenación. Se sabe que se ha propuesto en la patente americana 2 292 879, hidrogenar en continuo y en fase líquida, derivados nitrados aromáticos con la ayuda de un catalizador suspendido en la fase líquida. En este procedimiento en el que se utiliza la amina resultante de la hidrogenación como disolvente de la reacción de hidrogenación, se elimina el agua en fase de vapor mediante circulación de gas, procediendo dicha agua de la reacción y siendo capaz, si se deja que su concentración aumente, de ocasionar un

- inconveniente muy grave, a saber, la separación de la fase líquida en dos capas líquidas no miscibles. Para lograrlo es preciso emplear una cantidad de gas muy grande y operar bajo una presión elevada (del orden de los 30 bars o más),
5. a fin de introducir la cantidad indispensable de gas sin aumentar las dimensiones de la instalación. Esto obliga a colocar un compresor de recirculación exterior de gas que trabaje a presión elevada y que asegure la corriente intensa que se necesita. Resulta de todo esto un aumento del precio
10. de la instalación.

- Se ha propuesto también, de conformidad con la patente francesa 1 415. 105, hidrogenar en continuo y en fase líquida los derivados nitrados aromáticos dando las amina correspondientes, con la ayuda de un catalizador suspendido en la fase líquida constituida por la amina resultante de la hidrogenación en una proporción superior al 95%. El agua de la reacción es eliminada en continuo y en fase de vapor a una velocidad igual a la velocidad de hidrogenación del derivado nitrado. Se realiza el procedimiento a una presión relativamente pequeña (inferior a 5 atmósferas en el caso de la anilina) pero a una temperatura alta (superior a 160° en el caso de la anilina) de manera que el agua de la reacción pueda eliminarse rápidamente por evaporación. El inconveniente de este procedimiento proviene de la necesidad
15. de trabajar a alta temperatura. Estas temperaturas son necesarias para evaporar el agua, pero dan lugar a que se formen más productos secundarios y que exista un peligro no desdeñable de hidrogenación del núcleo aromático. Por otra parte, es escasa la producción de amina a causa del poco valor que
- 20.
- 25.

tiene la presión parcial del hidrógeno.

- Ahora se ha hallado, constituyendo el objeto de la presente invención, un procedimiento de fabricación de aminas aromáticas por hidrogenación catalítica de derivados mononitrados, en fase líquida, mediante un catalizador suspendido en dicha fase líquida, comprendiendo ésta como disolvente la amina aromática que procede de la hidrogenación y caracterizándose el procedimiento porque se vuelve a ciclar en el reactor la amina aromática que contiene una proporción de agua inferior a la de saturación y la cantidad de amina reciclada permite evitar la aparición de una fase acuosa en el reactor.
- 5.
- 10.

- En el procedimiento de la presente invención el agua que procede de la reacción se elimina esencialmente en fase líquida, contrariamente a los procedimientos de la técnica anterior en los que la eliminación tiene lugar en fase de vapor. Por otra parte, la eliminación se efectúa cuando la fase líquida comporta una proporción de agua mucho mayor que la correspondiente a los procedimientos de la técnica anterior.
- 15.
- 20.

- El procedimiento de la invención se adapta muy bien a la fabricación de aminas aromáticas monocíclicas. Las aminas aromáticas monocíclicas que se obtienen con ventaja siguiendo el procedimiento de la invención, proceden de la hidrogenación de derivados mononitrados aromáticos en los que la solubilidad del agua en la amina a la temperatura de la reacción, sea suficiente para que se conserve la homogeneidad del medio reaccional empleando un coeficiente de reciclado teórico (relación entre las cantidades de amina anhi-
- 25.

dra reciclada y amina producida) igual a 10 como máximo. El procedimiento de la invención se aplica más especialmente a la hidrogenación del nitrobenzono, cloronitrobenzenos, nitrotoluenos, nitrofenoles y aminonitrobenzenos. Se pueden obtener de esta manera monoaminas y diaminas aromáticas.

5. La amina aromática que se recicla en el reactor puede ser anhidra o contener, como se ha indicado, cierta proporción de agua, siendo esta proporción inferior a la que corresponde a saturación. Es evidente que la cantidad global reciclada debe ser tanto mayor cuanto más elevada sea la proporción de agua.

10. Se puede expresar con la ayuda de una fórmula matemática la relación entre la cantidad de agua formada, la cantidad de amina anhidra teórica antes de reciclarse, la proporción de agua en la amina reciclada y la proporción de agua en el reactor. Se señalan en primer término los diversos parámetros mediante los siguientes símbolos :

20. P : cantidad horaria de agua formada  
Q : cantidad horaria teórica de amina antes de reciclarse  
X<sub>1</sub> : porcentaje ponderal de agua en el medio reaccional homogéneo  
X<sub>2</sub> : porcentaje de agua en la amina reciclada  
X<sub>3</sub> : porcentaje de agua en la composición estequiométrica. X<sub>3</sub> vale:

$$X_3 = \frac{36 \times 100}{M + 36}$$

M : masa molecular de la amina fabricada.

Los diversos parámetros están relacionados por medio de la relación siguiente :

5. 
$$Q = \frac{P (1 - \frac{X_1}{X_3}) \times 100}{X_1 - X_2}$$

La fórmula precedente permite determinar también la cantidad de amina anhidra antes de reciclarse a fin de establecer y mantener el régimen continuo, evitando la separación del medio en dos fases no miscibles.

10. La amina reciclada anhidra o parcialmente hidratada, puede obtenerse fácilmente separando la masa reaccional que resulta de la hidrogenación con ayuda de los medios clásicos. Se puede obtener la amina aromática, por ejemplo, en estado anhidro mediante una rectificación del producto de hidrogenación en una o varias columnas de destilación. Igualmente se puede reciclar la amina hidratada, previamente separada en diversos puntos de la instalación de destilación, por supuesto, con la condición de respetar las indicaciones dadas anteriormente. La amina reciclada puede contener también, además de agua, una pequeña cantidad de impurezas que no perjudica el buen funcionamiento del reactor.
- 15.
- 20.

Generalmente la amina aromática reciclada contiene a lo sumo un 10% de agua. Cuando se recicla anilina la proporción de agua es inferior al 3% preferiblemente. La anilina reciclada puede contener pequeñas cantidades de ciclohexilamina o alquitranes.

25.

Como ya se ha indicado, el coeficiente de reciclado de la amina es como máximo igual a 10. Cuando se recicla la amina que contiene cierta proporción de agua, es necesario aumentar el coeficiente de reciclado pero es evidente

- que no conviene adoptar un coeficiente de reciclado demasiado elevado. En la práctica, el coeficiente de reciclado efectivo (relación entre la cantidad global reciclada-amina y eventualmente agua- y la cantidad de amina producida)
5. está ordinariamente comprendido entre 0,1 y 10 según se trate de una amina hidratada o no. En el caso de la fabricación de anilina, el coeficiente de reciclado efectivo está comprendido ventajosamente entre 0,5 y 5 y con preferencia entre 1 y 1,5.
10. Se alcanza y mantiene un régimen definido y estable mediante un ajuste adecuado de los diversos parámetros de la reacción, a saber : velocidad de inyección del derivado nitrado, presión de hidrógeno, temperatura, coeficiente de reciclado de la amina y proporción de agua en la amina reciclada.
15. El procedimiento de hidrogenación se lleva a cabo a una temperatura moderada que varía según la naturaleza del derivado nitrado empleado. La temperatura en el reactor está comprendida entre 120 y 150°, cuando se fabrica anilina por reducción del nitrobenzeno.
20. Los catalizadores de hidrogenación que se adaptan al procedimiento son catalizadores corrientes de hidrogenación, como níquel de Raney, cobalto de Raney, catalizadores constituidos por níquel o cobalto depositados en un soporte y catalizadores a base de metales preciosos, como platino
25. o paladio, depositados eventualmente en el soporte. El catalizador que se encuentra dividido muy finamente, se suspende en el medio reaccional empleando cualquier método conocido como, por ejemplo, la agitación.

Se efectúa la hidrogenación en cualquier aparato de hidrogenación descrito en la técnica anterior. Con esta

- fin se pueden utilizar dispositivos que permitan una circulación continua del hidrógeno dentro del reactor. Se describen estos dispositivos en la patente francesa 1 599 004. Puede utilizarse eventualmente el hidrógeno diluido con un gas inerte (nitrógeno). Además se ha observado que no era necesario asegurar una gran recirculación exterior de hidrógeno, cuando se emplean dispositivos como los que se describen en la patente francesa 1 599 004. Esta recirculación externa en general es pequeña y hasta puede ser nula. Por esto son prácticamente inexistentes los fenómenos de arrastre del agua y la amina aromática por medio de gases. La presión de gas en la instalación es moderada y en general es de unos 10 a 25 bars. La presión está comprendida entre 10 y 20 bars la mayoría de las veces, cuando tiene lugar la preparación de anilina por hidrogenación del nitrobenzeno.
- 5.
- 10.
- 15.

- El procedimiento de fabricación de aminas aromáticas de la invención presenta un interés industrial muy grande, como consecuencia de su rendimiento. Por una parte, se manifiesta su sencillez en los medios necesarios para separar y purificar la amina producida. Estos medios son reducidos por el hecho de que no se emplea el alcohol como disolvente. Por otra parte, el hecho de que se pueda hidrogenar sin que exista un reciclado exterior de gas, demuestra también la sencillez del procedimiento. Las condiciones moderadas de temperatura y presión permiten obtener una amina aromática que presenta una pureza química y cromatográfica muy elevada, con buena calidad de producción y un rendimiento muy alto.
- 20.
- 25.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención:

EJEMPLO 1

Se hidrogena en continuo mononitrobencono en un aparato constituido esencialmente por un reactor con agitacion y un separador que funciona en regimen continuo. Este aparato cuyo esquoma se representa en la figura 1 adjunta, 5. está descrito en la patente francesa 1 599 004. El volumen del baño contenido en el reactor durante la marcha continua es de 3 400 l.

Al iniciar la operacion en la instalacion, se introducen en el reactor 2 000 l. de una mezcla liquida cuya 10. composicion es la siguiente :

anilina	85%
agua	15 %

Tambien se introducen 85 kg de un catalizador finamente dividido a base de niquel depositado en un soporte 15. siliceo (contenido de niquel 80 %).

Se lleva el contenido del recipiente a 135° con la ayuda del serpentín 7 que está recorrido por vapor y se introduce hidrógeno, después de haber purgado el aparato, de modo que se mantenga una presión de 15 bars durante toda 20. la operacion.

Entonces se introduce el mononitrobencono por el tubo 8 con ayuda de una bomba mezcladora a razón de 1130 kg/h y al mismo tiempo se recicla, a través del tubo 20, 25. anilina que contiene una proporción de agua inferior al 0,5 %, a razón de 800 kg/h. Esta anilina procede de la parte de destilación.

Como quiera que la temperatura se eleva a causa de que la reaccion es exotérmica, se enfría el medio reaccional y se mantiene a 140° mediante el paso de agua a tra-



proporción de mononitrobenceno: inferior a  
5 ppm

Se ha calculado que era necesario emplear 1370 Kg de mononitrobenceno para la fabricación de una tonelada de anilina (rendimiento químico 96,4 %).

5. EJEMPLO 2

Se reproduce el ejemplo 1 pero reemplazando el reciclado de la anilina anhidra por un reciclado de anilina hidratada que contiene el 4,5% de agua y que procede de la decantación posterior al enfriamiento de una mezcla agua-anilina. El reciclado global es de 1228 Kg/h. Operando en estas condiciones idénticas a las del ejemplo 1, se recogen 2367 Kg/h de una mezcla reaccional de la misma composición y a partir de la que se separa la anilina con el mismo rendimiento y la misma pureza química y cromatográfica.

15. EJEMPLO 3

Se introducen en un reactor provisto de agitador, 33,4 Kg de anilina, 5,6 Kg de agua y 1 Kg de catalizador a base de níquel reducido a polvo fino. Se agita y se introduce hidrógeno en el reactor a una presión de 15 bars. Se llevan los reactivos a 140° mediante la introducción de vapor en el revestimiento doble del reactor y empieza la introducción de mononitrobenceno, a razón de 3,330 Kg/h. Se inicia también el reciclado de la anilina deshidratada, a razón de 2,255 Kg/h. Se trasvase en continuo del reactor una masa reaccional cuya proporción de producto nitrado es inferior a 20 mg/l. Esta masa reaccional pasa a un separador de donde se recicla en el reactor el catalizador que ha sido arrastrado. Se obtiene anilina de gran pureza por medio de una destilación en dos columnas principales y otra auxiliar.

pureza química	: 99,8 %
pureza cromatográfica	: 99,7 %
proporción de nitrobencono	: inferior a 10 ppm.

El resultado del análisis demuestra que se obtienen

5. 7,44 Kg de anilina a partir de 10 Kg de mononitrobencono. El rendimiento químico es del 98,4 %.

EJEMPLO 4

Se reproduce el ejemplo 3, reemplazando el reciclado de la anilina deshidratada por un reciclado horario de

10. 3,06 Kg de anilina hidratada del 4,5% de agua.

Se obtiene anilina del mismo rendimiento y de igual pureza química y cromatográfica, operando en las mismas condiciones que en el ejemplo 3.

EJEMPLO 5

15. Se introducen en el aparato descrito en el ejemplo 3, 37,7 Kg de p-cloroanilina, 2,3 Kg de agua y 1 Kg de catalizador a base de níquel finamente dividido. Se lleva a 145° la masa reaccional, mientras que se mantiene a 15 bars la presión de hidrógeno. Se introducen en continuo 3,11 Kg/h de
20. p-cloronitrobencono y se reciclan 9,2 Kg/h de p-cloroanilina deshidratada procedente de la parte de destilación.

- Se obtiene p-cloroanilina pura, después del fraccionamiento de la masa reaccional en la parte de destilación. El resultado del análisis en una operación de 3 h, demuestra
25. que se obtienen 7,35 Kg de p-cloroanilina (rendimiento químico del 97 %) a partir de 9,33 Kg de p-cloronitrobencono.

EJEMPLO 6

Se introducen en el aparato descrito en el ejemplo 3, 36 Kg de m-aminofenol, 4 Kg de agua y 1 Kg de catalizador

a base de níquel finamente dividido.

Se introduce m-nitrofenol, a razón de 2,55 Kg/h, en estado de fusión (T: 100<sup>o</sup>) y se recicla el m-aminofenol deshidratado, a razón de 4,65 Kg/h.

5. Se obtiene m-aminofenol puro, después del fraccionamiento de la masa reaccional en la parte de destilación. El resultado del análisis efectuado en una operación de 3 h. demuestra que se han fabricado 5,76 Kg de m-aminofenol (rendimiento químico : 94,5 %).

10.

= . =

REIVINDICACIONES

=====

15. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud francesa nº 75 29 030 de fecha 17 de Septiembre de 1975.

20. 1.- Procedimiento de fabricación de aminas aromáticas por hidrogenación catalítica de derivados mononitrados en fase líquida, mediante un catalizador suspendido en la fase líquida, comprendiendo dicha fase líquida como disolvente la amina aromática que precede de la hidrogenación, caracterizado porque se recicla en el reactor la amina aromática que contiene una proporción de agua inferior a la de saturación, siendo la cantidad de amina reciclada tal que permite evitar la aparición de una fase acuosa en el reactor.

25.

- 2.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque se hidrogena un derivado nitrado aromático a partir de cual la solubilidad del agua en la amina producida a la temperatura de reacción, es suficiente para conservar la homogeneidad del medio reaccional,

empleando un coeficiente de reciclado de la amina anhidra cuyo valor máximo es igual a 10.

5. 3.- Procedimiento de conformidad con una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el derivado mononitrado aromático se oligo entre el grupo constituido por el nitrobencono, cloronitrobenconos, aminonitrobenconos, nitrotoluenos y nitrofenoles.

10. 4.- Procedimiento de conformidad con una de las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado porque la amina aromática reciclada contiene a lo sumo un 10 % de agua y el coeficiente de reciclado efectivo, representado por la relación entre la cantidad global reciclada (amina y agua) y la cantidad de amina producida, está comprendido entre 0,1 y 10.

15. 5.- Procedimiento de fabricación de anilina por hidrogenación catalítica del nitrobencono, según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el coeficiente de reciclado efectivo está comprendido entre 0,5 y 5, la temperatura oscila entre 120 y 150° y la presión de hidrógeno entre 10 y 20 atmósferas.

20. 6.- Procedimiento de fabricación de aminas aromáticas.

25. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 14 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras y acompañadas de los dibujos reglamentarios.

Madrid, a 16 SET. 1976

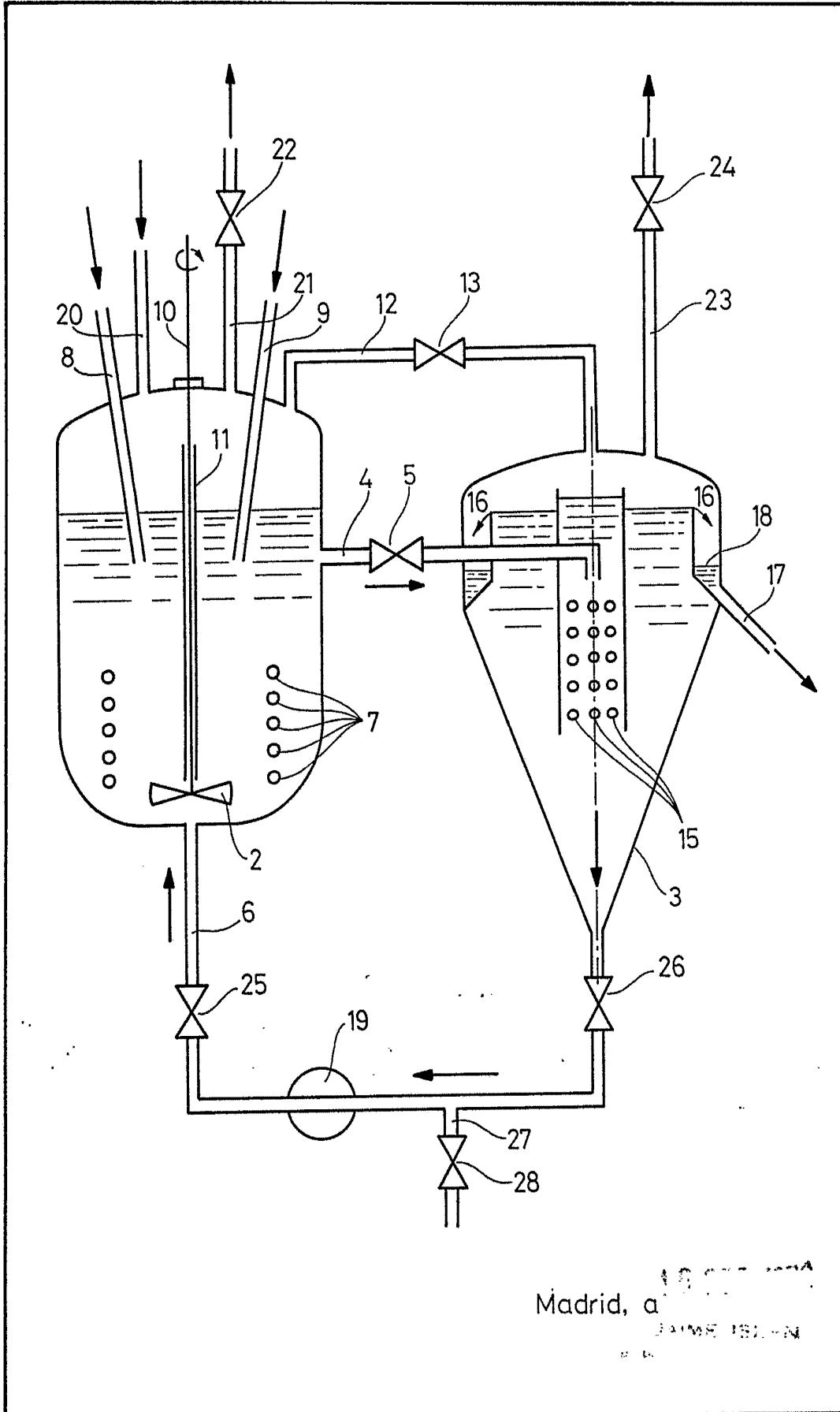
P.a.

JAIME IZERN

P. P.

mpc.

Firmado: JOSE L. MORE



Madrid, a 10 OCT 1934  
JAMES H. BROWN