

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 269**

51 Int. Cl.:

**C07C 209/36** (2006.01)

**C07C 211/46** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07013870 .6**

96 Fecha de presentación: **16.07.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1882681**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.01.2008**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de aminas aromáticas**

30 Prioridad:

**29.07.2006 DE 102006035203**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

**07.12.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

**07.12.2012**

73 Titular/es:

**BAYER MATERIALSCIENCE AG (100.0%)  
51368 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**SOMMER, KNUT;  
SCHWARZ, IDO;  
BUCHOLZ, SUSANNE;  
GEHLEN, FRANZ-ULRICH;  
LAGO, ANDRE;  
WILKE, KARL-HEINZ;  
ORZESEK, HOLGER;  
PIRKL, HANS-GEORG;  
LEHNER, PETER y  
SCHUBERT, STEPHAN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 392 269 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de aminas aromáticas

5 La invención se refiere a un procedimiento para la hidrogenación adiabática de compuestos nitroaromáticos para dar aminas aromáticas en fase gaseosa en catalizadores fijos, en el que el compuesto nitroaromático que se va a hacer reaccionar se conduce con hidrógeno, agua, dado el caso nitrógeno, así como **esencialmente en ausencia de la** amina aromática preparada a partir del compuesto nitroaromático con presión a temperatura aumentada, sobre el catalizador.

10 Las aminas aromáticas son productos intermedios importantes que deben estar a disposición económicamente y en grandes cantidades. Por lo tanto, por ejemplo para la hidrogenación de nitrobenzono, deben construirse instalaciones con capacidades muy grandes.

15 La hidrogenación de compuestos nitroaromáticos es una reacción muy exotérmica. De este modo se liberan por ejemplo a 200 °C en la hidrogenación de nitroxileno para dar xilidina aproximadamente 488 kJ mol<sup>-1</sup> y en la hidrogenación de nitrobenzono para dar anilina aproximadamente 544 kJ mol<sup>-1</sup>. La evacuación y el uso del calor de reacción es tanto desde un punto de vista ecológico, como también económico, un punto importante en la realización del procedimiento de hidrogenación de compuestos nitroaromáticos.

De este modo, en un modo de procedimiento establecido, el catalizador se hace funcionar en forma de lecho fluidizado estabilizado térmicamente (documento US 3 136 818). La evacuación eficaz del calor en este modo de procedimiento genera problemas debido a la distribución irregular del tiempo de permanencia (rotura del nitrobenzono) y la abrasión producida por el catalizador.

20 Una distribución del tiempo de permanencia más estrecha y una abrasión producida por el catalizador más reducida son posibles básicamente en reactores con lechos catalíticos estacionarios. No obstante, en dichos reactores surgen problemas frecuentemente con la termostatación de los lechos catalíticos. En general, por lo tanto, se usan reactores de haces de tubos ("operación isotérmica") que, en particular en el caso de reactores grandes, poseen un circuito de refrigeración muy costoso (documento DE-OS 2 201 528). Los reactores de este tipo son complejos y precisan costes de inversión elevados, debido a que la fabricación de un reactor compuesto de muchos miles de tubos individuales es muy cara y sólo pueden realizarla empresas especiales con costes elevados. Además, con el tamaño de construcción los problemas con relación a la resistencia mecánica y la termostatación simultánea del lecho catalítico, que aumentan de forma rápida, hacen que la construcción de equipos grandes de este tipo sea imposible de llevar a la práctica incluso desde puntos de vista puramente técnicos. Las instalaciones modernas a escala mundial, que deben tener capacidades de producción de más de 100.000 toneladas anuales, construidas según este principio son, por lo tanto, completamente no realistas.

35 Los reactores sencillos que se usan para el procedimiento según la invención que se describe más adelante contienen, por el contrario, sólo lechos catalíticos sobre o entre rejillas de soporte y/o tamices metálicos sencillos y no poseen ningún sistema para mantener el calor en el reactor, es decir, que se suprimen totalmente medidas caras para termostatar los lechos catalíticos, por ejemplo mediante aceite portador de calor. La entalpía de reacción se refleja en este tipo de reactor en la diferencia de temperatura entre la corriente gaseosa de reactante y la de producto cuantitativamente ("operación adiabática"). Los reactores de este tipo son fáciles de extrapolar de una escala técnica (miniinstalación) a la escala de una instalación de producción grande, lo que facilita significativamente el desarrollo del procedimiento. Esta última comprende por ejemplo el ajuste fino de parámetros de operación tales como presión, temperatura, velocidad de la corriente de los gases de reacción, concentraciones del asociado de reacción, etc., así como otros factores tales como, por ejemplo, la elección del catalizador. Todos los factores deben ajustarse de forma óptima para lograr un rendimiento y una selectividad lo más elevados posible. La posibilidad de que estas muchas variables se optimicen en una instalación técnica relativamente pequeña y los resultados pueden extrapolarse sin problemas a una instalación de producción grande, proporciona ventajas significativas, debido a que, por ejemplo, puede omitirse en principio un dimensionamiento superior e iniciar simultáneamente la construcción de una instalación con la capacidad de producción necesaria. Además, los reactores de este tipo son en todas las dimensiones económicos y robustos.

50 El documento GB 1.452.466 se refiere a un procedimiento para la hidrogenación de nitrobenzono en el que se conecta posteriormente a un reactor isotérmico un reactor adiabático. A este respecto, la mayor parte del nitrobenzono se transforma en un reactor de haz de tubos termostatación; únicamente se realiza la hidrogenación del contenido restante de nitrobenzono en el caso de un exceso relativamente pequeño de hidrógeno (inferior a 30 : 1) en un reactor adiabático. La renuncia total a un reactor termostatación en la reacción puramente adiabática y las ventajas asociadas a la misma no se enseñan, sin embargo, en el documento GB 1.452.466.

55 El documento DE-AS 1 809 711 se refiere a la introducción uniforme de nitrocompuestos líquidos en una corriente gaseosa caliente mediante atomización, preferentemente en sitios estrechos inmediatamente antes del reactor. El documento DE-AS 1 809 711 no informa sobre el diseño del reactor. Del ejemplo se puede deducir, no obstante, que a pesar de un exceso de hidrógeno considerable al menos el 34 % de la entalpía de reacción no ha abandonado el reactor con el gas producto; el reactor, por lo tanto, opera de forma no adiabática.

En el documento DE-OS 3 636 984 se describe un procedimiento para la producción conjunta de compuestos nitroaromáticos y dinitroaromáticos a partir de los hidrocarburos correspondientes mediante nitración y su hidrogenación subsiguiente. La hidrogenación se realiza en fase gaseosa a temperaturas de entre 176 y 343,5 °C. Se describe un aparato para la hidrogenación en fase gaseosa que esencialmente consta de dos reactores conectados en serie con refrigeración intermedia y alimentación intermedia de reactante, de cuyo tamaño y diseño no se informa. No obstante, se puede deducir del perfil de temperaturas de los reactores que una proporción no insignificante de calor de reacción no abandona el reactor con la corriente de gas producto. Por lo tanto, el reactor N° 1 posee una temperatura de entrada de 181,7 °C, el sitio más caliente 315,6 °C y una temperatura de salida de 277,2 °C; el reactor N° 2 posee una temperatura de entrada de 203,9 °C, el sitio más caliente 300 °C y una temperatura de salida de 296,7 °C. Si en el caso de una reacción a escala industrial de, por ejemplo, 80.000 toneladas anuales los reactores necesiten un dispositivo de refrigeración o no, no se describen en el documento DEOS 36 36 984. Tanto en el documento DE-OS 36 36 984 como también en el documento DE-OS 18 09 711 no se informa explícitamente sobre la problemática de la evacuación de calor en la hidrogenación en fase gaseosa.

En todas las publicaciones mencionadas se usan catalizadores de cobre que operan exclusivamente con cargas reducidas ( $< 0,1 \text{ g}_{\text{compuesto nitroaromático}} / [\text{ml}_{\text{catalizador}} \cdot \text{h}]$ ) y un nivel de temperatura reducido. Con ello se obtienen como resultado rendimientos espacio-tiempo reducidos.

Además de los catalizadores de cobre mencionados se describen numerosos catalizadores sólidos adicionales para la hidrogenación en fase gaseosa de compuestos nitroaromáticos. Se describen en muchas publicaciones y comprenden como elementos activos respecto a la hidrogenación Pd, Pt, Ru, Fe, Co, Ni, Mn, Re, Cr, Mo, V, Pb, Ti, Sn, Dy, Zn, Cd, Ba, Cu, Ag, Au y sus compuestos, en parte como óxidos, sulfuros o seleniuros y también en forma de aleación Raney, así como sobre soportes tales como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , silicatos, carbón,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . También estos catalizadores operan con una carga reducida en un intervalo de temperaturas interior a 350 °C.

De este modo, en los documentos DE-A 2 244 401 y DE-A 2 849 002 se describen catalizadores de paladio sobre soportes de óxido de aluminio que operan como lechos catalíticos estacionarios en tubos de intercambiadores de calor a presión normal con cargas inferiores a  $1 \text{ g}_{\text{compuesto nitroaromático}} / [\text{ml}_{\text{catalizador}} \cdot \text{h}]$  con unas relaciones hidrógeno-nitrobenceno reducidas.

En el documento DE-A 4 039 026 se describen catalizadores de paladio sobre soportes grafiticos que operan en condiciones similares a los catalizadores de paladio sobre óxido de aluminio. En el caso de todas estas variantes de procedimiento debe extraerse el gran calor de reacción generado en un reactor industrial mediante un sistema económico de transporte de calor.

De un procedimiento realizado en condiciones puramente adiabáticas sólo tratan los documentos de patente EP 0 696 573 B1, EP 0 696 574 B1, EP 0 748 789 B1 y EP 0 748 790 B1. El documento EP 0696574 B1 describe de un modo muy general el proceso de preparación de aminas aromáticas en el que se hace pasar a través del catalizador una mezcla gaseosa compuesta por compuestos nitroaromáticos e hidrógeno en condiciones adiabáticas. En el procedimiento según los documentos de patente EP 0 696 573 B1, EP 0 748 789 B1 y EP 0 748 790 B1 se logran determinadas ventajas modificando diferentes parámetros en cada caso:

El documento EP 0 696 573 B1 describe la ventaja de selectividades particularmente altas cuando el compuesto nitroaromático que se desea hacer reaccionar se conduce además de con hidrógeno también con diversas aminas aromáticas producidas en la reacción y diversas cantidades de agua a través del catalizador. En esta operación están presentes en cada volumen de catalizador por mol de grupo nitro al menos 2 moles de grupos amino y 4 moles de agua. Los catalizadores descritos son los mismos que en el documento EP 0 696 574 B1. La desventaja de este modo de procedimiento es que deben conducirse en el circuito grandes cantidades de compuestos en principio prescindibles para la propia reacción, es decir, agua y amina, continuamente. En particular, el reciclado continuo de al menos 2 equivalentes de la amina producida, es decir, del producto valioso del procedimiento, es una gran desventaja, debido a que la amina producida se carga fuertemente de este modo térmicamente varias veces.

Los documentos de patente EP 0 748 789 B1 y EP 0 748 790 B1 describen el logro de ventajas únicamente mediante el uso de sistemas catalíticos especiales:

- catalizadores de paladio sobre grafito o coque que contiene grafito con un contenido en paladio  $> 1,5$  y  $< 7$  % en masa (documento EP 0 748 789 B1), con la ventaja de tiempos de operación extraordinariamente largos en comparación con todos los catalizadores descritos anteriormente. La desventaja de este procedimiento es que con las altas concentraciones de paladio están asociados siempre costes inmensamente altos de catalizador. El documento de patente no informa de si los altos costes de catalizador, en el caso de grandes cantidades de paladio necesarias para su uso a gran escala industrial, pueden compensarse con los largos tiempos de operación.

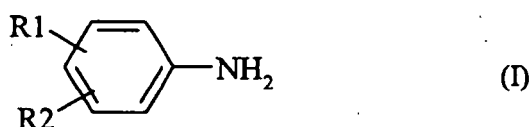
- catalizadores de paladio-plomo sobre grafito o coque que contiene grafito con un contenido en paladio del 0,001 al 7 % en masa (documento EP 748.790 B1), con la ventaja de selectividades más altas en comparación con catalizadores análogos sin adición de plomo. En todos los ejemplos descritos en el documento de patente

se usan catalizadores con el 2 % en masa de paladio, de modo que la desventaja es el alto coste en catalizador con el que debe contarse totalmente también en este caso.

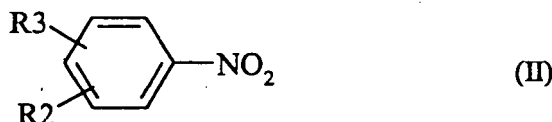
La realización de la hidrogenación en presencia de agua no se enseña, sin embargo, en los documentos EP 0 748 789 B1 y EP 0 748 790 B1.

- 5 El objetivo de la presente invención era, por lo tanto, proporcionar un procedimiento para la preparación de aminas aromáticas que presentara las ventajas particulares de los procedimientos mencionados anteriormente incluidos en los documentos EP 0 696 573 B1, EP 0 748 789 B1 y EP 0 748 790 B1 (tiempos de operación largos, alta selectividad), sin sus desventajas (reciclado continuo de grandes cantidades de amina valiosa, grandes cantidades de agua de alimentación, altos costes del catalizador). Se ha hallado ahora, sorprendentemente, que esto se logra cuando se conduce el compuesto nitroaromático que se desea hacer reaccionar con hidrógeno, agua, dado el caso nitrógeno, así como esencialmente en ausencia de amina aromática preparada a partir del compuesto nitroaromático a presión a temperatura aumentada a través del catalizador. Este modo de procedimiento da como resultado de un modo sencillo tiempos de operación largos y altas selectividades para una economía mejorada significativamente, debido a que ninguna cantidad, o sólo cantidades mínimas, de la amina aromática se conduce en el circuito.
- 10
- 15 Además, en formas de realización preferentes, por una parte, no se alimentan cantidades grandes de agua, y por otra parte, pueden usarse catalizadores que pueden obtenerse económicamente con contenidos más reducidos de metales nobles que los habituales hasta la fecha.

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de aminas aromáticas de la fórmula



- 20 en la que  $R^1$  y  $R^2$  independientemente uno de otro significan hidrógeno, metilo o etilo, pudiendo significar  $R^1$  adicionalmente amino, mediante la hidrogenación de compuestos nitroaromáticos de la fórmula



en la que  $R^2$  y  $R^3$ ,

- 25 en fase gaseosa independientemente uno de otro, significan hidrógeno, metilo o etilo, pudiendo significar  $R^3$  adicionalmente nitro, con hidrógeno en catalizadores de fijos,

- en el que la hidrogenación se lleva a cabo a una presión absoluta de 100 a 5000 kPa, preferentemente de 200 a 2000 kPa, de modo particularmente preferente de 200 a 1000 kPa y a una temperatura de entrada de la mezcla usada de 150 a 400 °C, preferentemente de 200 a 300 °C, de modo particularmente preferente de 220 a 280 °C y una temperatura del catalizador máxima de 600 °C, preferentemente 550 °C, de modo particularmente preferente 500 °C, en condiciones adiabáticas, y
- 30

- en el que se hace pasar por los catalizadores fijos al comienzo de la hidrogenación una mezcla gaseosa que contiene por mol de grupo nitro de 3 a 150 moles, preferentemente de 6 a 125 moles, de modo particularmente preferente de 50 a 90 moles de hidrógeno, así como de 1 a 100 moles de agua, preferentemente 3 a 50 moles, de modo particularmente preferente de 4 a 25 moles y

- en el que de la mezcla de reacción obtenida en la hidrógeno se separa el hidrógeno y el hidrógeno esencialmente exento de amina aromática se recircula a la hidrogenación, siendo la proporción de la amina aromática recirculada con la corriente de hidrógeno a la hidrogenación inferior al 15 % de la amina aromática que se ha obtenido en la hidrogenación.
- 35

- 40 Preferentemente la mezcla gaseosa se homogeneiza antes del comienzo de la hidrogenación en los catalizadores fijos, es decir, por ejemplo, se mezcla en un mezclador estático.

Preferentemente, los catalizadores fijos se disponen en el reactor en forma de lechos catalíticos, por ejemplo en forma de lechos fijos catalíticos. También son posibles reactores monolíticos cuyas paredes se recubren con metales catalíticamente activos.

Los catalizadores fijos pueden disponerse, a este respecto, en un reactor o en varios reactores conectados en serie. También es posible la operación en paralelo de varios reactores. En el caso de reactores o lechos catalíticos o monolitos dispuestos en serie se hace pasar la mezcla gaseosa nueva preferentemente sólo por el primero de los reactores. Por los reactores siguientes se hace pasar después la mezcla gaseosa ya obtenida en el primer reactor, dado el caso preparada por ejemplo con hidrógeno nuevo y compuesto nitroaromático nuevo. No obstante, también es posible el esclusado de componentes individuales o el suministro de otros componentes o componentes adicionales entre los reactores.

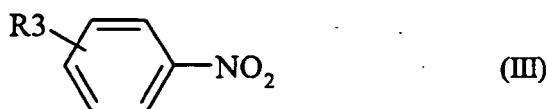
El procedimiento según la invención se realiza en continuo. Al comienzo de la hidrogenación (es decir, en el sitio de entrada de la mezcla gaseosa en el reactor de hidrogenación en operación en continuo) se pasa por los catalizadores fijos una mezcla gaseosa que contiene por mol de grupo nitro de 3 a 150 moles de hidrógeno, así como de 1 a 100 moles de agua. Esto significa que en la operación en continuo se pasa esta mezcla de gases por el reactor en el que están dispuestos los catalizadores fijos. Si la hidrogenación se lleva a cabo en varios reactores conectados en serie, se hace pasar la mezcla gaseosa por el primero de los reactores en dirección de la corriente en operación en continuo.

En el caso de varios reactores conectados en serie se separa la amina aromática por condensación no sólo después del último, sino después de cada reactor, de modo que la mezcla gaseosa se hace pasar preferentemente por cada uno de los reactores.

En una forma de realización preferente se reemplaza hasta el 50 % del hidrógeno contenido en la mezcla gaseosa al comienzo de la hidrogenación por un gas inerte, preferentemente nitrógeno. Entonces están contenidos en la mezcla de gases por mol de grupo nitro de 3 a 150 moles, preferentemente de 6 a 125 moles, de modo particularmente preferente de 12 a 100 moles, de modo muy particularmente preferente de 50 a 90 moles de hidrógeno, de 0 hasta 75 moles, preferentemente de 0,1 hasta 62,5 moles, de modo particularmente preferente de 0,5 hasta 50 moles y de modo muy particularmente preferente de 2 hasta 45 moles de gas inerte, así como de 1 mol a 100 moles, preferentemente de 3 a 50 moles, de modo particularmente preferente de 4 a 25 moles de agua. Esto provoca otro aumento de las, de todas las maneras, ya altas selectividades, con las que se forman las aminas aromáticas en el procedimiento según la invención. Las altas selectividades posibilitan un procesamiento menos caro en comparación con la operación isotérmica descrita al comienzo del presente documento de las aminas aromáticas formadas, como consecuencia de una proporción inferior de subproductos.

De la mezcla de reacción que abandona el reactor o el último de varios reactores en serie en dirección de la corriente o cada uno de los varios reactores conectados en paralelo preferentemente se separa el hidrógeno de modo que los componentes condensables de la mezcla de reacción se separen preferentemente por condensación al menos parcialmente. Después se recircula hidrógeno y dado el caso también gas inerte (nitrógeno), así como dado el caso vapor de agua al reactor o al primero de una serie de reactores o a cada uno de varios reactores conectados en paralelo.

Los compuestos nitroaromáticos preferentes para el procedimiento según la invención son los de la fórmula



en la que  $R^3$  tiene el significado indicado anteriormente.

Es particularmente preferente como compuesto nitroaromático el nitrobenzeno. El nitrobenzeno puede prepararse de distintos modos, preferentemente esta preparación se realiza mediante la mononitración de benceno, de modo particularmente en condiciones adiabáticas tal como se describe en el documento EP-A-708 076. El documento EP-A-708 076 divulga un procedimiento para la dinitración adiabática de compuestos aromáticos tales como, por ejemplo, benceno. A este respecto, el documento EP-A-708 076 divulga las condiciones de reacción típicas tales como, por ejemplo, la temperatura en la entrada del reactor, las condiciones de dispersión (energía de dispersión introducida para la primera dispersión y la redispersión y los órganos de dispersión adecuados para ello) o el tiempo de espera entre las etapas de dispersión tanto para la primera etapa de nitración (dando nitrobenzeno) como también para la segunda etapa de dispersión posterior a la primera (dando dinitrobenzeno). Partiendo de un exceso estequiométrico necesario para la dinitración de ácido sulfonítrico o ácido nítrico del compuesto aromático se pueden usar las enseñanzas del documento EP-A-708 076, por lo tanto, también para la mononitración de benceno.

Una instalación de producción adecuada para la realización del procedimiento según la invención contiene preferentemente al menos un reactor adiabático con catalizador estacionario. A este respecto se disponen en serie

- preferentemente como máximo 10, de modo particularmente preferente como máximo 5, de modo muy particularmente preferente como máximo 3 de dichos reactores. Cada uno de los reactores conectados en serie puede reemplazarse por varios conectados en paralelo. A este respecto se conectan en paralelo preferentemente como máximo 5, de modo particularmente preferente como máximo 3, de modo muy particular como máximo 2 reactores. El procedimiento según la invención comprende, por lo tanto, preferentemente como máximo 50 reactores y como mínimo uno.
- 5 También pueden reemplazarse varios reactores con un lecho catalítico por un número más reducido de reactores con varios lechos catalíticos.
- 10 Preferentemente, los reactores constan de recipientes sencillos con lechos catalíticos aislados tales como se describen, por ejemplo, en Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry (edición quinta, completamente revisada, vol. B4, páginas 95 -102 y páginas 210 - 216).
- Los lechos catalíticos se colocan según el estado de la técnica preferentemente sobre o entre paredes permeables a gases. Para ello se usan preferentemente rejillas de soporte metálicas y/o tamices metálicos.
- 15 En particular, en lechos catalíticos finos se pueden colocar adicionalmente dispositivos técnicos por encima, por debajo o por encima y por debajo de los lechos para distribuir uniformemente el gas. Pueden ser, por ejemplo, placas perforadas, suelos de campana, plataformas de válvulas u otros componentes que mediante la producción de una pérdida de presión pequeña pero uniforme provocan una entrada uniforme del gas en el lecho catalítico.
- El espesor de los lechos catalíticos puede encontrarse entre 1 cm y 5 m, preferentemente entre 5 cm y 2 m, de modo particularmente preferente entre 10 cm y 1 m, de modo muy particularmente preferente entre 30 cm y 60 cm.
- 20 Como catalizadores pueden usarse todos los catalizadores sólidos descritos hasta la fecha para la hidrogenación en fase gaseosa de compuestos nitro. Estos contienen los elementos mencionados anteriormente, bien con aleación o como óxido mixto y dado el caso sobre material de soporte inerte. Como materiales de soporte se consideran:  $\alpha$ - y  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , laterosol y limonita, mezclas  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , mezclas  $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ , silicato sódico o potásico, grafito, coques, nanotubos de carbón (nanotubos de carbono) y fibras de carbono. No obstante, en principio pueden usarse también otros soportes.
- 25 Preferentemente se usan en el procedimiento según la invención los catalizadores descritos en el documento DE-OS 2 849 002. Éstos son catalizadores de soporte sobre soportes inertes con una superficie BET inferior a  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ , o  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  con una superficie BET inferior a  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ . El tratamiento previo descrito en el documento DE-OS 2 849 002 con una base no es, sin embargo, estrictamente necesario.
- 30 Sobre el material de soporte precipitan tres clases de sustancia activa:
- (a) 1 -  $100 \text{ g}/\text{l}_{\text{catalizador}}$  de uno o varios metales de los grupos 8 a 12 del sistema periódico de los elementos (la denominación de los grupos del sistema periódico se realiza en este caso y a continuación según las recomendaciones de la IUPAC de 1986),
- (b) 1 -  $100 \text{ g}/\text{l}_{\text{catalizador}}$  de uno o varios metales de transición de los grupos 4 a 6 y 12, así como
- 35 (c) 1 -  $100 \text{ g}/\text{l}_{\text{catalizador}}$  de uno o varios elementos de grupos a de los grupos 14 y 15.
- Los elementos del grupo 12 pueden actuar, por lo tanto, como sustancia activa (a) y (b). Son sustancias activas preferentes Pd como metal (a), Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W como metales de transición (b) y Pb y Bi como elementos de grupos a (c).
- De modo particularmente preferente se disponen sobre el soporte
- 40 (a) 5 -  $40 \text{ g}/\text{l}_{\text{catalizador}}$  de Pd,
- (b) 1 -  $40 \text{ g}/\text{l}_{\text{catalizador}}$  de V, de modo muy particularmente preferente 5 -  $40 \text{ g}/\text{l}$  de catalizador y
- (c) 2 -  $20 \text{ g}/\text{l}_{\text{catalizador}}$  de Pb.
- Las sustancias activas se disponen sobre el soporte en forma de sus sales solubles, dado el caso son necesarios varios tratamientos (impregnaciones) por componente.
- 45 Los catalizadores sólidos usados en el procedimiento según la invención se operan preferentemente en un intervalo de temperatura que se encuentra entre la temperatura de transición de los gases reactantes y un máximo de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , de modo particular un máximo de  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , de modo particularmente preferente un máximo de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Otros catalizadores preferentes para su uso en el procedimiento según la invención son lo que portan el Pd solo o con Rh y/o Ir y/o Ru sobre soporte de carbón con superficie BET reducida. Dichos materiales soporte contienen grafito, o tienen estructura similar al grafito, son grafitos mismos y coques tales como coque acicular o coque de
- 50

petróleo, así como nanotubos de carbón. Estos soportes tienen preferentemente una superficie BET de 0,2 - 10 m<sup>2</sup>/g. Preferentemente se usan catalizadores que contienen, sobre grafito o coque que contiene grafito o nanotubos de carbono como soporte, el 0,001 - 1,5 % en masa de Pd, con respecto a la masa total del catalizador, pudiendo reemplazarse hasta el 40 % del paladio usado por Ir y/o Rh y/o Ru. Estos catalizadores contienen, por lo tanto, el (los) metal(es) noble(s) en la disposición siguiente sobre el soporte: Pd solo, Pd/Ir, Pd/Rh, Pd/Ru, Pd/Ir/Rh, Pd/Ir/Ru, Pd/Rh/Ru, Pd/Ir/Rh/Ru. En muchos casos se usa una de las combinaciones de dos componentes mencionadas o Pd solo. De modo preferente el paladio está presente en el catalizador sobre el soporte de carbón en una cantidad el 0,005 - 1 % en masa, preferentemente el 0,05 - 0,5 % en masa, con respecto a la masa total del catalizador. En caso de que además de paladio se usen otros metales del denominado "grupo de platino" (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), su proporción es preferentemente en conjunto el 10 - 40 % con respecto a la masa del paladio usado; entre ellos su relación en masa es preferentemente de 1 : 1 - 3 : 1 entre cada dos.

Se ha demostrado además que es ventajoso dopar los catalizadores mencionados adicionalmente con un compuesto que contenga azufre o que contenga fósforo, preferentemente un compuesto que contenga azufre. Un contenido adicional de este tipo en agente de dopado es preferentemente el 0,1 - 2 % en masa, preferentemente el 0,1 - 1 % en masa de azufre o fósforo, preferentemente fósforo, en forma químicamente enlazada, con respecto a la masa total del catalizador. Como compuestos que contienen fósforo para el dopado de los catalizadores según la invención se pueden mencionar preferentemente: los óxidos de fósforo H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> o sus sales alcalinas, tales como, por ejemplo, dihidrogenofosfato de sodio, fosfato de sodio o potasio o hipofosfito de sodio.

Para la preparación de catalizadores sobre soportes de carbón se puede proceder de forma que sobre uno de los soportes mencionados en forma de pastillas, bolas, granulado de extrusión o fragmentos de aproximadamente 0,5 - 10 mm de medida se coloquen los metales nobles mencionados (Pd solo o con Rh y/o Ir y/o Ru) en forma de sales adecuadas, así como el compuesto que contiene azufre o fósforo en operaciones separadas, secándose después de cada colocación. El secado se realiza de un modo conocido, por ejemplo a 100 - 140 °C y a presión reducida a normal, por ejemplo a 1 - 1.000 kPa; como presión reducida se considera la de una bomba de chorro de agua. Para la impregnación del soporte pueden usarse soluciones acuosas. Este es el caso, de modo preferente, de los compuestos que contienen azufre o fósforo, que son preferentemente hidrosolubles. Las sales de metales nobles también pueden disolverse en disolventes orgánicos tales como alcoholes, cetonas, éteres cíclicos o nitrilos y aplicarse. Ejemplos de dichos disolventes orgánicos son metanol, etanol, propanol, isopropanol, acetona, metiletilcetona, dioxano, acetonitrilo y disolventes comparables. En el caso de sales con aniones orgánicos también pueden usarse cloruro de metileno y disolventes comparables. Las sales adecuadas de metales nobles son, por ejemplo, sus cloruros, nitratos o acetatos.

Después de la impregnación y del secado final puede usarse un catalizador de este tipo sobre soporte de carbón en el procedimiento según la invención. No obstante, también puede activarse al comienzo de la hidrogenación del compuesto nitroaromático mediante un tratamiento con hidrógeno a temperatura elevada. Una temperatura elevada de este tipo se encuentra, por ejemplo, en el intervalo de 200 - 400 °C, preferentemente en el intervalo de 200 - 380 °C.

Los catalizadores sobre soportes de carbón se operan también en un intervalo de temperatura de como máximo 600 °C, preferentemente como máximo 550 °C, de modo particularmente preferente como máximo 500 °C.

Todos los catalizadores descritos, independientemente del material soporte y del tipo de metales activos, pueden regenerarse in situ en caso de caída de la actividad, es decir, en el reactor de hidrogenación mismo, con aire o mezclas de gases que contengan oxígeno. En el caso de los catalizadores sobre soportes de carbón no es posible una regeneración de este tipo en el uso de otros soportes de carbón distintos a los descritos, por ejemplo, en el caso de carbón activado como soporte, debido a que un carbón activado comienza a quemarse en una regeneración de este tipo. Para una nueva activación del catalizador puede añadirse un tratamiento con hidrógeno a 200 - 400 °C.

Los catalizadores sólidos descritos como preferentes posibilitan un tiempo de operación particularmente largo en el procedimiento según la invención.

En principio los granos de catalizador pueden presentar cualquier forma discrecional tal como, por ejemplo, bolas, varillas, anillos Raschig, anillos de Pall o gránulos o comprimidos. El tamaño de partícula promedio se encuentra típicamente entre 100 y 5.000 µm. Preferentemente se usan cuerpos moldeados cuyos lechos presenten una resistencia a la corriente reducida para un contacto gas-superficie bueno, tales como, por ejemplo, anillos de Rasch, cuerpos con forma de silla de montar, ruedas de coches y espirales.

En vez de lechos de catalizador también pueden usarse como material de soporte empaquetados adecuados. Estos serían, por ejemplo, cuerpos en forma de panal, monolitos o capas onduladas. Estos empaquetados se activan para un uso según la invención naturalmente antes de su introducción en el reactor mediante el tratamiento con compuestos metálicos adecuados.

La carga de los catalizadores en el procedimiento según la invención puede ser muy alta, siendo de 0,1 hasta 20, preferentemente hasta 15, de modo particularmente preferente hasta 10 y de modo muy particularmente preferente hasta 5 g<sub>compuesto nitroaromático</sub>/[ml<sub>catalizador</sub> · h]. En caso de varios reactores conectados en serie, la carga puede variar de

reactor a reactor. Preferentemente la carga, no obstante, se encuentra en todos los reactores en el intervalo de 0,1 hasta  $20 \frac{\text{g}_{\text{compuesto nitroaromático}}}{[\text{ml}_{\text{catalizador}} \cdot \text{h}]}$ . El procedimiento según la invención se caracteriza por un rendimiento espacio-tiempo elevado.

5 Los catalizadores fijos pueden disponerse en un reactor o en varios reactores conectados en serie o que operen en paralelo. En el caso de varios lechos catalíticos conectados en serie, después de que la corriente gaseosa haya pasado a través del lecho catalítico, se dosifican en la corriente gaseosa antes del siguiente lecho catalítico preferentemente compuesto nitroaromático e hidrógeno nuevos, para reemplazar la proporción usada y para, dado el caso, ajustar otra carga con compuesto nitroaromático.

10 La evaporación del compuesto nitroaromático puede realizarse tal como se describe en el documento DE 1 809 711, preferentemente se evapora totalmente, no obstante, el compuesto nitroaromático en el hidrógeno nuevo y después se proporciona en forma gaseosa a la corriente de gas circulante. La ventaja de este modo de procedimiento se encuentra en la formación claramente reducida de deposiciones en el reactor y en las conducciones. La evaporación puede realizarse según el estado de la técnica en evaporadores conocidos tales como, por ejemplo, evaporadores moleculares por gravedad, de tubos ascendentes, de inyección, de capa fina, giratorios y de tubos en espiral.

15 Además, la atomización del compuesto nitroaromático líquido en el hidrógeno nuevo o en la corriente de hidrógeno de gas circulante mediante boquillas unitarias o dobles es posible, pudiendo realizarse la combinación de la corriente de gas de educto después de un sobrecalentamiento en un intercambiador de calor. La evaporación puede posconectarse a una separación de gotas básicamente conocida. La corriente de educto se mezcla de un modo conocido mediante la alimentación y distribución correspondientes y/o mediante dispositivos de mezclado en la corriente circulante.

20 En una forma de realización preferente del procedimiento se coloca un lecho adicional de material inerte en dirección de la corriente antes del catalizador heterogéneo, siendo el diámetro de partícula en comparación con el catalizador mismo superior en un factor de 1,5 - 100. Esto tiene la ventaja de que en la atomización eventualmente puedan separarse gotas no evaporadas del compuesto nitro usado y evaporarse de nuevo, antes de que éstas entren en contacto con el lecho catalítico. Las partículas usadas para ello pueden impregnarse alternativamente también con un catalizador de oxidación, preferentemente un óxido de vanadio.

25 Preferentemente después de cada lecho catalítico la mezcla de reacción que lo abandona con obtención de vapor (preferentemente vapor de agua) se enfría a la temperatura de entrada del siguiente reactor. Para ello se conduce preferentemente a través de uno o varios intercambiadores de calor. Estos pueden ser los intercambiadores de calor conocidos por los expertos, tales como, por ejemplo, intercambiadores de calor de haz de tubos, de placas, de ranura anular, de corriente espiral, de tubos con aletas.

30 Después de abandonar el reactor o el último de varios reactores conectados en serie en dirección de la corriente, el gas producto primeramente se usa para el sobrecalentamiento y producción de vapor (preferentemente vapor de agua). Preferentemente sólo después de esta etapa se enfría la mezcla gaseosa de modo que pueda retirarse la amina aromática de la mezcla de reacción mediante condensación.

35 En una variante particularmente económica del procedimiento, el agua de reacción producida en forma gaseosa preferentemente sólo se condensa parcialmente y el vapor de agua remanente junto con el gas circulante restante se recicla, de modo que se puede evitar la adición externa de agua.

40 En el procedimiento según la invención se separa el hidrógeno de la mezcla de reacción obtenida en la hidrogenación y el hidrógeno esencialmente exento de la amina aromática se recicla a la hidrogenación. Preferentemente, la separación del hidrógeno se realiza por condensación amplia de la amina aromática y al menos una condensación parcial de vapor de agua. La corriente gaseosa que contiene hidrógeno y preferentemente también vapor de agua obtenida de este modo se recicla después, dado el caso, después de una etapa de procesamiento adicional, a la hidrogenación. Preferentemente la corriente gaseosa recirculada se enriquece primeramente con nitrobenceno nuevo y adicionalmente con hidrógeno y después se lleva a la hidrogenación.

45 En la condensación se condensa la porción de amina aromática condensable con un gasto asumible técnica y económicamente. La porción de la amina aromática recirculada con la corriente de hidrógeno a la hidrogenación es, por lo tanto, inferior al 15 %, preferentemente inferior al 10 %, de modo particularmente preferente inferior al 5 %, de la amina aromática que se ha obtenido de la hidrogenación. Por lo tanto, se hace pasar preferentemente por los catalizadores fijos en el reactor o en el primero de varios reactores conectados en serie en dirección de la corriente en el procedimiento según la invención una mezcla gaseosa, que presenta por mol de grupo nitro un máximo de 0,4 moles de grupos amino en forma de la amina aromática preparada. Estas concentraciones residuales reducidas que dado el caso aparecen de amina recirculada causan que una separación total del producto en condiciones realizables a gran escala técnica generalmente no sea necesaria y tampoco económica.

55 El gas circulante discurre preferentemente a continuación preferentemente a través de uno o varios compresores, para equilibrar la resistencia a la corriente de reactores e intercambiadores de calor y controlar la corriente másica del gas circulante.



Los compresores pueden ser máquinas sencillas conocidas (por ejemplo, bombas de anillo de líquidos, sopladores de émbolo giratorio, turbosopladores o turbocompresores), debido a que la pérdida de presión puede mantenerse reducida debido al diseño de los reactores. Preferentemente se usan compresores que operan en seco.

- 5 Antes del reactor o del último de varios reactores en serie en dirección de la corriente o todos de los varios reactores conectados en paralelo, el hidrógeno separado del ciclo liberado ampliamente de amina aromática se introduce de nuevo (se recicla) en la corriente de gas circulante.

El condensado se conduce a un dispositivo técnico para la separación de las fases líquidas y la fase acuosa y la fase orgánica se procesan por separado.

- 10 La amina aromática obtenida a partir de la fase acuosa se alimenta al procesamiento de la fase orgánica. Los procesamientos se realizan de un modo conocido por destilación o mediante arrastre con vapor de agua.

Preferentemente, el gas circulante se lleva inmediatamente antes del reactor por medio de un intercambiador de calor de nuevo a una temperatura de entrada de 150 a 400 °C. Antes o después de ello, preferentemente después, el compuesto nitroaromático y el hidrógeno nuevo se dosifican tal como se ha descrito anteriormente.

- 15 Mediante la operación según el procedimiento según la invención se obtienen para volúmenes de gas circulante reducidos tiempos de operación particularmente largos y selectividades extraordinariamente altas. La causa de estos largos tiempos de operación es la presencia de agua en el gas de reacción. Esto tiene como consecuencia una desaceleración en la desactivación del catalizador por coquización. Las moléculas de agua compiten exitosamente con moléculas orgánicas por los centros libres de la superficie del catalizador, reduciendo el tiempo de permanencia de las moléculas orgánicas y, con ello, ralentizando el proceso de desactivación, pudiendo ser la cantidad de agua necesario para ello aún más reducida que lo que se describe en el documento EP 0 696 573 B1.
- 20

- La amplia renuncia a la recirculación de la amina formada acarrea ventajas económicas considerables, debido a que no deben transportarse en el ciclo cantidades grandes continuas del producto valioso. Para comparación: en el documento EP 0 696 573 B1 la cantidad de la amina alimentada antes del primer catalizador fijo es al menos cinco veces superior (en dicho documento como mínimo 2 moles de grupos amino por mol de grupo nitro, en el presente documento como máximo 0,4 moles de grupos amino por mol de grupos nitro). En principio también puede omitirse totalmente la recirculación de la amina; ésta es únicamente la consecuencia de las condiciones marco técnicas y económicas en grandes instalaciones de producción que hacen impracticable una separación total de la amina formada.
- 25

- Un aumento particular de la selectividad, especialmente en procesos iniciales, puede lograrse de un modo sencillo añadiendo nitrógeno, tal como se puede deducir también de los ejemplos.
- 30

## Ejemplos

### Ejemplo 1 (ejemplo comparativo) – renuncia de agua en la corriente de reactante

- En la instalación que se describe a continuación se usa un catalizador que contiene paladio (18 g/l<sub>catalizador</sub>; que corresponden aproximadamente al 1,8 % en masa de paladio), vanadio (18 g/l<sub>catalizador</sub>) y plomo (6 g/l<sub>catalizador</sub>) en un soporte de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un diámetro de particular promedio de 1,6 mm y una superficie BET de 5 m<sup>2</sup>/g.
- 35

- Como instalación de ensayo sirve una instalación de miniplanta con tres reactores conectados en serie. La instalación no dispone de ningún sistema de gas de circulación cerrado para reciclar el hidrógeno. Mediante las bombas de dosificación se bombea nitrobenzeno desde arriba a los evaporadores. Análogamente puede bombearse mediante una bomba de dosificación agua de reacción reciclada al evaporador. El hidrógeno se conduce desde abajo a los evaporadores que se calientan mediante termostatos de aceite (aprox. 250 °C), de modo que el nitrobenzeno bombeado desde arriba pueda evaporarse en la contracorriente. El suministro de hidrógeno se regula antes de los evaporadores mediante un regulador de caudal que ajusta la presión en la instalación mediante una válvula de mantenimiento de la presión después de la desalimentación.
- 40

- Los reactores están compuestos en cada caso de un tubo de acero noble. Sobre un tamiz se coloca un lecho de alambres espirales de acero noble inertes y  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sobre estas capas inertes se encuentra el catalizador (diámetro de partícula aprox. 1,6 mm, 400 mm de altura de capa), seguido de otro lecho inerte. Cada reactor obtiene de este modo un lecho de aprox. 130 ml de catalizador. A través de los lechos se eleva en cada caso un tubo interior que contiene un elemento térmico desplazable hacia arriba o hacia abajo para poder determinar el desarrollo de la temperatura general.
- 45

- El gas portador se enfría después de salir del reactor 1 o el reactor 2 con aceite Marlotherm a la temperatura de entrada deseada del reactor 2 o el reactor 3. Entre estos reactores no tiene lugar la condensación de productos de reacción. Después del reactor 3 se enfría el producto de reacción con agua, los componentes no volátiles se condensan y se separan en un separador posconectado de los componentes gaseosos.
- 50

Los componentes líquidos se llevan desde el separador al recipiente colector de producto y allí se recogen (recipiente de vidrio). De este recipiente puede extraerse una muestra de líquido que corresponda a un valor promedio durante un periodo largo (condensado total). El análisis de las muestras de líquido se realiza mediante cromatografía de gases.

- 5 Para una carga promedio de  $1,2 \text{ g}_{\text{compuesto nitroaromático}}/[\text{ml}_{\text{catalizador}} \cdot \text{h}]$  (reactor 1) o  $1,5 \text{ g}_{\text{compuesto nitroaromático}}/[\text{ml}_{\text{catalizador}} \cdot \text{h}]$  (reactores 2 y 3) y una relación hidrógeno : nitrobenzeno de aprox. 80 : 1 se produce durante aprox. 450 horas anilina exenta de nitrobenzeno. Después el contenido en nitrobenzeno aumenta rápidamente a 3500 ppm y el ensayo se interrumpe.

**Ejemplo 2 (ejemplo según la invención):**

- 10 Se mantienen las condiciones mencionadas en el ejemplo 1 y adicionalmente se introducen en el primer reactor 2 moles de agua por mol de nitrobenzeno. Después de 460 horas ya puede asegurarse que la velocidad de migración de la zona de reacción a través del primer reactor es esencialmente más lenta que en el ejemplo 1; no se puede determinar ninguna señal de rotura del nitrobenzeno. El ensayo, por lo tanto, se interrumpe por motivos de ahorro de tiempo. Por extrapolación se determina que mediante la dosificación de agua el tiempo de operación aumenta más del doble a aprox. 1100 horas.
- 15

**Ejemplo 3 (ejemplo según la invención):**

El ensayo se lleva a cabo en una instalación de miniplanta que está construida de forma análoga a la descrita en el ejemplo 1 y adicionalmente está equipada además con un compresor de gas circulante para reciclar las corrientes gaseosas.

- 20 En esta instalación se usa un catalizador que contiene paladio ( $9 \text{ g/l}_{\text{catalizador}}$ ; que corresponden aproximadamente al 0,9 % en masa de paladio), vanadio ( $9 \text{ g/l}_{\text{catalizador}}$ ) y plomo ( $3 \text{ g/l}_{\text{catalizador}}$ ) en un soporte de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  con un diámetro de particular promedio de 1,6 mm y una superficie BET de aprox.  $5 \text{ m}^2/\text{g}$ . Para una carga total promedio de aprox.  $1,5 \text{ g}_{\text{compuesto nitroaromático}}/[\text{g}_{\text{catalizador}} \cdot \text{h}]$ , una relación molar promedio hidrógeno : nitrobenzeno de aprox. 90 : 1, una relación molar agua : nitrobenzeno antes del primer reactor de aprox. 4 : 1 y una presión que se aumenta sucesivamente de 300 a 500 kPa<sub>(abs)</sub>, puede lograrse un tiempo de ciclo de 1500 horas (criterio de interrupción: la situación de la zona de reacción se encuentra en todos los reactores poco antes del final del lecho (pero no se observa aún ninguna rotura del nitrobenzeno en el condensado total). La selectividad de anilina promedio a lo largo de todo el ciclo es del 99,7 %.
- 25
- 30

**Ejemplo 4 (ejemplo según la invención) – concentración de nitrógeno reducida:**

- 30 Se mantienen las condiciones mencionadas en el ejemplo 3 con la excepción de la presión (en este caso constante: 400 kPa<sub>(abs)</sub>) y de la relación molar porcentual hidrógeno : nitrógeno. Esta última se ajusta a un valor de aprox. 90 : 10.

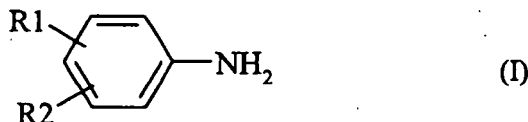
**Ejemplo 5 (ejemplo según la invención) – concentración de nitrógeno elevada**

- 35 Se mantienen las condiciones mencionadas en el ejemplo 4 con la excepción de la relación molar porcentual hidrógeno : nitrógeno; esta comienza con aprox. 50 : 50 y se aumenta en un periodo de 75 horas sucesivamente a aprox. 80 : 20.

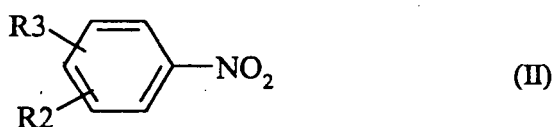
- Los ensayos descritos en los ejemplos 4 y 5 se interrumpen prematuramente por motivos de tiempo debido a que sólo debe analizarse la influencia de la concentración de nitrógeno sobre la selectividad inicial. Se ha determinado que un reemplazo parcial del hidrógeno usado sobreestequiométricamente por nitrógeno influye positivamente sobre la selectividad en una medida significativa. De este modo, en el ejemplo 5 se logra ya después de 2 horas una selectividad > 99 %; en el ejemplo 4 este es el caso después de 30 horas, en el ejemplo 3 (completamente sin nitrógeno) se logra sólo después de 75 horas.
- 40

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de aminas aromáticas de la fórmula



5 en la que  $R^1$  y  $R^2$ , independientemente uno de otro, significan hidrógeno, metilo o etilo, pudiendo significar  $R^1$  adicionalmente amino, mediante la hidrogenación de compuestos nitroaromáticos de la fórmula

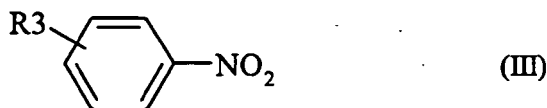


en la que  $R^2$  y  $R^3$ , independientemente uno de otro, significan hidrógeno, metilo o etilo, pudiendo significar  $R^3$  adicionalmente nitro,

con hidrógeno en catalizadores fijos,

- 10
- en el que la hidrogenación se lleva a cabo a una presión absoluta de 100 a 5000 kPa y a una temperatura de entrada de la mezcla gaseosa usada de 150 a 400 °C y una temperatura del catalizador máxima de 600 °C en condiciones adiabáticas, y
  - en el que se hace pasar por los catalizadores fijos al comienzo de la hidrogenación una mezcla gaseosa que contiene por mol de grupo nitro de 3 a 150 moles de hidrógeno, así como de 1 a 100 moles de agua, y
- 15
- en el que de la mezcla de reacción obtenida en la hidrogenación se separa el hidrógeno y el hidrógeno esencialmente exento de la amina aromática se recircula a la hidrogenación, siendo la proporción de la amina aromática recirculada con la corriente de hidrógeno a la hidrogenación inferior al 15 % de la amina aromática que se ha obtenido en la hidrogenación.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se usan los compuestos nitroaromáticos de la fórmula



20 en la que  $R^3$  significa hidrógeno, metilo, etilo o nitro.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la hidrogenación se lleva a cabo en 1 -10 reactores conectados en serie, de los que cada reactor puede reemplazarse por un máximo de 5 reactores conectados en paralelo.

25 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la mezcla de reacción obtenida en la hidrogenación se enfría y el calor evacuado se usa para la generación de vapor.

5. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que a la mezcla gaseosa usada se le suministra compuesto nitroaromático e hidrógeno antes de cada reactor.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los catalizadores fijos están presentes en forma de lechos catalíticos con un espesor a través del que pasa la corriente de entre 1 cm y 5 m.

30 7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se usa un catalizador que contiene

- (a) 1-100 g/l<sub>catalizador</sub> de uno o varios metales de los grupos 8 a 12 del sistema periódico de los elementos, y
- (b) 1-100 g/l<sub>catalizador</sub> de uno o varios metales de transición de los grupos 4 a 6 y 12, así como

(c) 1-100 g/l<sub>catalizador</sub> de uno o varios elementos de grupo a de los grupos 14 y 15, sobre un soporte con una superficie BET inferior a 20 m<sup>2</sup>/g.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que se usa un catalizador que contiene 5 - 40 g de Pd, 1 - 40 g de Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo y/o W y 2 - 20 g de Pb y/o Bi por litro de catalizador sobre  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- 5 9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se usa un catalizador que contiene paladio sobre soportes de carbón, presentando dichos soportes una superficie BET de 0,2 - 10 m<sup>2</sup>/g y siendo su contenido en paladio el 0,001 - 1,5 % en masa, con respecto a la masa total del catalizador.