

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 444 967**

51 Int. Cl.:

C07C 209/36 (2006.01)

C07C 211/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2010 E 10709724 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2014 EP 2547647**

54 Título: **Procedimiento para la conversión de compuestos nitro aromáticos en aminas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.02.2014

73 Titular/es:

HUNTSMAN INTERNATIONAL LLC (100.0%)
500 Huntsman Way
Salt Lake City, UT 84108, US

72 Inventor/es:

MITCHELL, CHRISTOPHER JOHN y
STEWART, DOUGLAS HYNDMAN

74 Agente/Representante:

ZUAZO ARALUZE, Alexander

ES 2 444 967 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).

PROCEDIMIENTO PARA LA CONVERSIÓN DE COMPUESTOS NITRO AROMÁTICOS EN AMINAS**DESCRIPCIÓN**

5 La presente invención se refiere a procedimientos para la conversión de compuestos nitro aromáticos en aminas aromáticas, tales como nitrobenzeno en anilina.

10 Se conocen bien procedimientos para hidrogenar un compuesto nitro aromático, proporcionando de ese modo una correspondiente amina. Como por ejemplo en el documento GB596287, tales procedimientos comprenden normalmente

- proporcionar una corriente de gas de hidrógeno y una corriente líquida de compuesto nitro aromático;
- proporcionar un reactor catalítico de lecho fijo que tiene un lado de flujo de entrada y un lado de flujo de salida;
- proporcionar a dicho lado de flujo de entrada dicha corriente de gas de hidrógeno y dicha corriente líquida de compuesto nitro aromático;
- hacer reaccionar dicho gas de hidrógeno y dicho compuesto nitro aromático proporcionando un efluente de reactor que comprende la correspondiente amina aromática y agua;
- evacuar el efluente de reactor del reactor en el lado de flujo de salida de dicho reactor.

25 Un objeto de la presente invención es reducir la cantidad de subproductos en el compuesto nitro aromático hidrogenado, es decir, la correspondiente amina aromática, en el efluente de reactor, siendo dichos subproductos compuestos que tienen anillos hidrogenados que se originan a partir de los anillos aromáticos en el compuesto nitro. El procedimiento según la presente invención puede tener un rendimiento económicamente viable de conversión de compuesto nitro aromático en la correspondiente amina aromática.

30 El objetivo anterior se logra mediante procedimientos según la presente invención.

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para hidrogenar un compuesto nitro aromático, comprendiendo el procedimiento las etapas de

- 35 - proporcionar una corriente de gas de hidrógeno y una corriente líquida de compuesto nitro aromático;
- proporcionar un reactor catalítico de lecho fijo que tiene un lado de flujo de entrada y un lado de flujo de salida;
- 40 - alimentar a dicho lado de flujo de entrada dicha corriente de gas de hidrógeno y dicha corriente líquida de compuesto nitro aromático;
- convertir dicho gas de hidrógeno y dicho compuesto nitro aromático en una amina aromática, proporcionando de ese modo un efluente de reactor que comprende agua y dicha amina aromática;
- 45 - evacuar dicho efluente de reactor del reactor en el lado de flujo de salida de dicho reactor.

Se alimenta un disolvente inerte o agua al lado de flujo de entrada del reactor de manera que la razón molar de moles de disolvente inerte o agua con respecto a moles de hidrógeno es superior a 1.

50 El compuesto nitro aromático hidrogenado resultante es un compuesto de amina primaria aromática, resultando la(s) amina(s) primaria(s) de la hidrogenación del/de los grupo(s) nitro.

55 Según algunas realizaciones, la razón molar de moles de disolvente inerte o agua con respecto a moles de hidrógeno puede estar en el intervalo de 1,5 a 7,5.

Más preferido, la razón molar de moles de disolvente inerte o agua con respecto a moles de hidrógeno puede estar en el intervalo de 2 a 5, tal como de 2 a 4, por ejemplo 3.

60 El procedimiento según la invención da como resultado la provisión de un efluente de reactor, también denominado mezcla de reacción, que comprende un compuesto de amina primaria aromática y agua, junto con una cantidad reducida de subproductos que tienen grupos que resultan de la hidrogenación de los grupos aromáticos. El procedimiento puede ejecutarse proporcionando un rendimiento de producción industrialmente aceptable.

65 Sin querer limitarse a ninguna teoría, en el caso de que se alimente un disolvente inerte o agua al lado de flujo de entrada del reactor a una razón molar de moles de disolvente inerte o moles de agua con respecto a moles de hidrógeno superior a uno, y preferiblemente en los intervalos expuestos anteriormente, se cree que esta

alimentación de disolvente inerte o agua influye en la diferencia de presión parcial de hidrógeno entre el lado de flujo de entrada y el lado de flujo de salida, siendo la presión parcial de hidrógeno en el lado de flujo de entrada mayor que la presión parcial de hidrógeno en el lado de flujo de salida. Se cree que este efecto, usando en particular la razón en los intervalos preferidos, da como resultado el efecto de reducción de impurezas sobrehidrogenadas en el efluente del reactor. La alimentación de demasiado disolvente inerte o agua, por otro lado, puede provocar una pérdida en la producción de amina, es decir, una reducción del rendimiento de conversiones y puede producir una disminución en la eficacia del catalizador.

Se conoce bien en la técnica el término "presión parcial" de un gas o vapor. Significa, para un gas o vapor presente en un volumen real o imaginario a una temperatura dada, la presión que tendría dicho gas o vapor si ocupara solo este volumen a esta temperatura. En el contexto de esta invención, la presión parcial de hidrógeno, es decir, la presión parcial de hidrógeno en un punto en el reactor se refiere a la presión que tendría dicho hidrógeno en un volumen infinitesimal que abarca ese punto en el reactor, si el hidrógeno ocupara solo este volumen infinitesimal a la temperatura presente en ese punto. En el procedimiento de hidrogenación según la invención, se usa normalmente un exceso de hidrógeno. La razón molar de moles de hidrógeno (H_2) con respecto a "A" veces los moles del compuesto nitro aromático, siendo "A" tres veces el número de grupos nitro por molécula del compuesto nitro aromático, está oscilando preferiblemente entre 3,15 y 3,6. En otras palabras, la alimentación de hidrógeno se ejecuta preferiblemente en el intervalo con del 5 al 30% en moles por encima del requisito estequiométrico para hacer reaccionar todos los grupos nitro para dar grupos amina primaria. La variación de la alimentación de hidrógeno puede ayudar a controlar adicionalmente la razón molar de moles de agua o disolvente inerte con respecto a moles de hidrógeno.

Sin querer limitarse a ninguna teoría, se cree que la presión parcial de hidrógeno superior en el lado de flujo de entrada del reactor, en el que el hidrógeno y el compuesto nitro aromático, por ejemplo nitrobenzono se ponen en contacto, produce que la reacción de hidrogenación comience rápidamente, iniciando una alta conversión de los grupos nitro en grupos amina primaria, por ejemplo conversión de nitrobenzono en anilina, mientras que la presión parcial de hidrógeno inferior en el lado de flujo de salida del reactor disminuye la formación de dichos subproductos.

Mediante un control cuidadoso de la alimentación de agua o disolvente inerte en el lado de flujo de entrada del reactor, puede lograrse una selectividad de grupos nitro (en la alimentación) con respecto a aminas (en el efluente de reactor), por ejemplo selectividad de nitrobenzono con respecto a anilina, del 99,8%, con una tasa de conversión de grupos nitro, por ejemplo nitrobenzono, del 99,998%. La tasa de conversión es la tasa de moles de cualquier compuesto nitro aromático convertido con respecto a la tasa de moles de compuesto nitro aromático alimentado, expresada como un porcentaje. La selectividad es la tasa de moles del producto de amina seleccionado como objetivo en el efluente de reactor con respecto a la tasa de moles de compuesto nitro aromático alimentado, expresada como un porcentaje. Puede seguir habiendo la posibilidad de una reacción incompleta del compuesto nitro aromático, por ejemplo nitrobenzono, a medida que pasa a través del reactor de lecho fijo, debido a por ejemplo la canalización de o bien gas o bien líquido o bien ambos. En tales circunstancias, la concentración de compuesto nitro aromático, por ejemplo nitrobenzono, que sale del lecho de catalizador puede alcanzar varios miles de ppm de compuesto nitro aromático, por ejemplo nitrobenzono. Este compuesto nitro aromático residual, por ejemplo nitrobenzono, puede eliminarse eficazmente del producto de amina, por ejemplo producto de anilina, mediante el uso de un dispositivo de pulido en línea. El pulidor toma el producto de amina, por ejemplo producto de anilina, a de 200 a 230°C y de 30 a 40 barg de la salida del enfriador del reactor. Puede añadirse hidrógeno a este pulidor para ayudar a la conversión. El pulidor también puede usar un catalizador de composición similar al catalizador en el reactor principal, de lecho fijo para hidrogenar el compuesto nitro aromático. Un tiempo de residencia de 30 segundos a 2 minutos es adecuado para la conversión del compuesto nitro aromático residual, por ejemplo nitrobenzono.

Para reducir o incluso evitar la canalización de gas, líquido o ambos en el reactor principal, es posible dividir el lecho del reactor de lecho fijo en varias secciones de lecho, donde se redistribuyen el gas y el líquido de cada lecho. Esto puede hacerse usando un dispositivo de redistribución mecánico tal como una bandeja de burbujeo o elevadores de tuberías sencillos.

Controlando la cantidad de disolvente inerte o agua, opcionalmente agua recirculada del efluente de reactor, que se alimenta en el lado de flujo de entrada del reactor, junto con el compuesto nitro aromático y el hidrógeno, en el intervalo molar especificado, puede controlarse la presión parcial de hidrógeno. Se evaporará gradualmente agua o disolvente durante su paso a través del reactor, y como tal aumenta gradualmente su contribución a la presión en todo el reactor, reduciendo de ese modo posiblemente pero al menos influyendo en la presión parcial del hidrógeno. Adicionalmente, la diferencia de presión parcial de hidrógeno puede mantenerse y controlarse hasta un grado adicional fijando y ajustando opcionalmente un perfil de temperatura a través del reactor. Preferiblemente, en el lado de flujo de entrada y la región que sigue inmediatamente al lado de flujo de entrada, se proporciona una temperatura en el intervalo de 160°C y 200°C. Preferiblemente, en el lado de flujo de salida y la región que precede inmediatamente al lado de flujo de salida, se proporciona una temperatura en el intervalo de 240°C a 280°C. Por tanto, se proporciona preferiblemente una diferencia de temperatura de entre 40°C y 100°C a lo largo del reactor. La presión en el lado de flujo de entrada, el lado de flujo de salida y en todo el reactor puede mantenerse sustancialmente constante, y preferiblemente dentro del intervalo de 30 a 40 barg. La caída de presión entre el flujo

de entrada y el flujo de salida puede ser de 0,2 a 4 barg. El término "barg" se entiende como la presión, expresada en bares, por encima de la presión atmosférica.

5 Alternativa o adicionalmente, la diferencia de presión parcial de hidrógeno puede controlarse adicionalmente fijando y opcionalmente ajustando la presión o un perfil de presión a lo largo del reactor.

El compuesto nitro aromático puede ser nitrobenzeno, nitrotolueno, 2-nitro-m-xileno, 4-nitro-m-xileno, nitronaftaleno o dinitrotolueno, o combinaciones de los mismos.

10 Preferiblemente se añade agua, o bien como agua nueva, como agua obtenida mediante extracción de por ejemplo el efluente de reactor, o bien agua como parte del propio efluente de reactor recirculado. Preferiblemente, se proporciona agua al lado de flujo de entrada del reactor recirculando una corriente de efluente de reactor al lado de flujo de entrada (opcionalmente tras la desgasificación y eliminación parcial del componente de amina aromática), de manera que la razón molar de moles de hidrógeno y moles de agua está dentro del intervalo especificado. El agua puede recuperarse del efluente de reactor líquido y/o de la mezcla gaseosa tras la desgasificación del efluente de reactor. En el caso de que se use un disolvente inerte, el disolvente inerte puede ser un disolvente que está en fase líquida en el lado de flujo de entrada del reactor en las condiciones del procedimiento en el lado de flujo de entrada, pero que se evapora, parcial o completamente, durante su transferencia a través del reactor. El disolvente inerte puede recuperarse del efluente de reactor líquido y/o de la mezcla gaseosa tras la desgasificación del efluente de reactor.

Según algunas realizaciones, el compuesto nitro aromático puede ser dinitrotolueno. Según algunas realizaciones, el compuesto nitro aromático puede ser nitrobenzeno.

25 Preferiblemente se proporciona anilina mediante el procedimiento según el primer aspecto de la presente invención, mediante la hidrogenación de nitrobenzeno con hidrógeno.

30 Esta anilina puede usarse para proporcionar metilendianilina (MDA) haciendo reaccionar dicha anilina con formaldehído sobre un catalizador adecuado, normalmente HCl. Esta MDA puede usarse entonces para proporcionar diisocianato de metilendifenilo (MDI) convirtiendo los dos grupos amina en grupos isocianato, normalmente mediante la reacción de la MDA con fosgeno. Esta MDA puede usarse para proporcionar bis(aminociclohexil)metanos tales como bis(4-aminociclohexil)metano (H12MDI) hidrogenando en primer lugar dicha MDA con hidrógeno para dar H₁₂MDA, y después de eso convirtiendo los dos grupos amina en grupos isocianato, normalmente mediante la reacción de la H₁₂MDA con fosgeno.

35 Según algunas realizaciones, parte del efluente de reactor puede recircularse al lado de flujo de entrada del reactor.

Según algunas realizaciones, al menos parte del agua del efluente de reactor puede recircularse al lado de flujo de entrada del reactor.

40 Antes de recircular parte del agua o el disolvente inerte del efluente de reactor, el agua o disolvente inerte puede separarse mediante métodos generalmente conocidos (tal como por ejemplo separación de fases líquido-líquido, separación de fases líquido-líquido gravitacional y/o centrífuga), del efluente de reactor.

45 En el caso de que se use agua para controlar la razón molar de agua con respecto a hidrógeno, el procedimiento puede comprender por tanto la separación del efluente de reactor en una corriente orgánica y una corriente acuosa, comprendiendo la corriente acuosa la mayor parte del agua del efluente de reactor, y después de eso recirculando al menos parte de la corriente acuosa al lado de flujo de entrada para el reactor. Adicional o alternativamente, después que el efluente de reactor haya dejado el reactor, el efluente de reactor puede desgasificarse, separando el exceso de hidrógeno, anilina y el vapor de agua de un efluente de reactor líquido que comprende agua y anilina. El vapor de agua puede condensarse y recircularse parcial o completamente al lado de flujo de entrada del reactor.

En una configuración preferida, el efluente de reactor se separa en una fase de vapor y una fase líquida.

55 La producción del reactor de lecho fijo es normalmente un producto líquido y un producto gaseoso. Opcionalmente, el producto líquido y gaseoso del reactor se enfrían/condensan por separado. El producto gaseoso, que tiene una concentración de impurezas ligeras superior, y una concentración de impurezas pesadas inferior que el producto de reactor total (es decir, la combinación del producto de reacción gaseoso y líquido), puede convertirse en el producto de reactor principal, usado como producto para su procesamiento adicional. El compuesto nitro aromático hidrogenado obtenido puede someterse adicionalmente a procedimientos de purificación. Una parte de la fase líquida puede purgarse para evacuar las impurezas del procedimiento, mientras que otra parte de la fase líquida puede usarse para recircularse al flujo de entrada del reactor, siendo la fuente de agua añadida al flujo de entrada del reactor según la invención. Opcionalmente, puede usarse una parte de la fase líquida para evacuar menos compuesto nitro aromático hidrogenado puro del procedimiento.

65 Un modo de funcionamiento de este tipo es favorable cuando un reactor está produciendo bajas concentraciones de

impurezas ligeras, y concentraciones superiores de impurezas pesadas.

Las impurezas pesadas se eliminan preferiblemente del sistema de reactor mediante una purga en la línea de recirculación del reactor que es normalmente de 0,1 a 0,3 veces la velocidad de flujo del producto. El funcionamiento en este modo tiene una ventaja añadida con respecto a la conversión de nitrobenzoceno: se encuentra que la fase de gas condensada de la reacción contiene concentraciones mucho menores de nitrobenzoceno que el producto de reactor líquido. Esta fase de gas condensada puede usarse como producto final y el nitrobenzoceno sin reaccionar se recirculará principalmente de nuevo al reactor y se le dará otra oportunidad de reaccionar, aunque algo de nitrobenzoceno escapará mediante el flujo de purga. La cantidad que escapa dependerá de la velocidad de purga. El resultado neto global es una conversión superior del producto de nitrobenzoceno en anilina.

Además, el hidrógeno recuperado puede recircularse al lado de flujo de entrada del reactor, por ejemplo añadiendo este hidrógeno recirculado a la corriente de hidrógeno nueva antes de o en el punto de flujo de entrada del hidrógeno.

La recirculación del agua o disolvente inerte del efluente de reactor, opcionalmente recirculando una parte del efluente de reactor, puede realizarse añadiendo esta agua recirculada o disolvente inerte a la corriente líquida de compuesto nitro aromático.

Preferiblemente el reactor se hace funcionar de manera adiabática y a una presión igual en todo el reactor.

La hidrogenación se realiza usando un catalizador para catalizar la reacción de hidrogenación. Los catalizadores adecuados pueden comprender metales del grupo VIII de la tabla periódica de los elementos (tales como níquel, platino o paladio) por ejemplo paladio soportado sobre un soporte de alúmina. El catalizador puede comprender opcionalmente cantidades minoritarias de hierro, plomo, vanadio, platino, bario u otros metales. Estos elementos adicionales, todos juntos, pueden proporcionar normalmente menos del 5% en peso, basándose en el peso total del catalizador total. El catalizador puede transportarse por un portador de catalizador, tal como alúmina, sílice, dióxido de titanio u otro portador. El portador está normalmente en forma de varillas o esferas o cualquier otra forma geométrica, por ejemplo esferas de 0,159 a 0,318 cm de diámetro (esferas de 1/16 a 1/8 de pulgada de diámetro). Alternativamente, el catalizador puede proporcionarse en forma de materiales extruidos, disponibles en una pluralidad de formas, por ejemplo cilindros, trilóbulos, cuadrilóbulos y similares. Una velocidad de flujo volumétrica típica de alimentación para un volumen de catalizador puede estar en el intervalo de 0,2 a 2 h⁻¹, preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 1,5 h⁻¹.

Ya que todos los reactantes se alimentan en el lado de flujo de entrada del reactor, las corrientes de los productos en el reactor están en cocorriente. Esto significa que las corrientes, ya sean líquidas o gaseosas, fluyen a través del reactor en la misma dirección desde lado de flujo de entrada hasta lado de flujo de salida.

El reactor de lecho fijo es preferiblemente un reactor de lecho percolador. El reactor puede ejecutarse de manera adiabática. El flujo en el reactor puede ser en dirección vertical, estando ubicados el lado de flujo de entrada y el lado de flujo de salida sustancialmente uno por encima del otro. Lo más preferido, se usa un flujo descendente, en el que el lado de flujo de entrada está ubicado por encima del lado de flujo de salida. También es posible un flujo ascendente, en el que el lado de flujo de entrada está ubicado por debajo del lado de flujo de salida. Para controlar mejor la presión parcial de hidrógeno hasta un grado adicional, el reactor puede dotarse de un equipo de enfriamiento tal como por ejemplo sistemas de intercambiadores de haz de tubos, placas y/o espiral.

También se describe una mezcla de un compuesto de amina primaria aromática y agua, obteniéndose la mezcla mediante un procedimiento según la presente invención.

También se describe una mezcla de un compuesto de amina primaria aromática y agua, que puede obtenerse mediante un procedimiento según la presente invención, comprendiendo la mezcla además menos de 7500 ppm de compuestos que tienen grupos que resultan de la hidrogenación de los grupos aromáticos del compuesto de amina primaria aromática.

Preferiblemente los compuestos que tienen grupos que resultan de la hidrogenación de los grupos aromáticos del compuesto de amina primaria aromática están presentes en una cantidad de menos de 5000 ppm, tal como en el intervalo de 100 ppm a 5000 ppm.

En lo anterior las ppm se refieren al peso total del componente con respecto al peso total de la mezcla.

La mezcla que puede obtenerse u obtenida según la presente invención tiene la ventaja de que no requiere purificación adicional de la mezcla antes del uso de la mezcla en un procedimiento para producir isocianatos. En particular, en el caso de que el compuesto de amina primaria aromática sea anilina, no se requiere ninguna purificación de la mezcla cuando se usa la mezcla para convertir la anilina en metildifenildiamina (MDA), que a su vez es un precursor en la producción de diisocianato de metildifenilo (MDI).

Las reivindicaciones independientes y dependientes exponen rasgos distintivos particulares y preferidos de la invención. Los rasgos distintivos de las reivindicaciones dependientes pueden combinarse con rasgos distintivos de las reivindicaciones independientes u otras dependientes según sea apropiado.

5 Las características, los rasgos distintivos y las ventajas anteriores y otros de la presente invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada, tomada en conjunto con los dibujos adjuntos, que ilustran, a modo de ejemplo, los principios de la invención. Esta descripción se facilita por motivos de ejemplo sólo, sin limitar el alcance de la invención. Las figuras de referencia citadas a continuación se refieren a los dibujos adjuntos.

10 Las figuras 1, 2 y 3 son vistas esquemáticas de procedimientos según la presente invención.

Signos de referencia iguales se refieren a elementos iguales, similares o análogos en las diferentes figuras.

15 La presente invención se describirá con respecto a realizaciones particulares. Ha de observarse que la expresión "que comprende", usada en las reivindicaciones, no debe interpretarse que se restringe a los medios enumerados después de la misma; no excluye otros elementos o etapas. Por tanto, ha de interpretarse que especifica la presencia de los rasgos distintivos, las etapas o los componentes indicados tal como se les hace referencia, pero no excluye la presencia o adición de una o más otros rasgos distintivos, etapas o componentes, o grupos de los mismos. Por tanto, el alcance de la expresión "un dispositivo que comprende medios A y B" no debe limitarse a
20 dispositivos que consisten sólo en los componentes A y B. Significa que con respecto a la presente invención, los únicos componentes relevantes del dispositivo son A y B. En toda esta memoria descriptiva, se hace referencia a "una realización". Tales referencias indican que un rasgo distintivo particular, descrito en relación con la realización se incluye en al menos una realización de la presente invención. Por tanto, apariciones de la expresión "en una realización" en diversos lugares en toda esta memoria descriptiva no están refiriéndose todas necesariamente a la
25 misma realización, aunque podrían. Además, los rasgos distintivos o características particulares pueden combinarse de cualquier manera adecuada en una o más realizaciones, tal como resultará evidente para un experto habitual en la técnica.

30 El principio de la invención se da a conocer a continuación en el presente documento por medio de diversas pruebas, ejecutadas usando diversas razones molares de H_2O/H_2 en el flujo de entrada de un reactor de lecho percolador de "nitrobenceno a anilina". Al usar el reactor con alimentaciones y parámetros tal como se muestra en la tabla I, se alimentó agua a diversas razones en comparación con el hidrógeno en el flujo de entrada. Se sometieron a prueba dos catalizadores diferentes. El primer catalizador (cat. I) es un catalizador de paladio promovido con hierro sobre un soporte de alúmina (esferas de 0,159 cm (1/16 de pulgada)). El segundo catalizador (cat. II) es un
35 catalizador de hidrogenación de paladio sobre alúmina disponible comercialmente de Johnson Matthey (catalizador de hidrogenación de 1,2 mm tipo 310/2 E).

Tabla I

prueba	1	2	3	4	5	6
Catalizador	I	I	I	I	II	II
Alimentación de H_2 (mol/h)	0,277	0,277	0,277	0,277	0,277	0,277
Nitrobenceno (mol/h)	0,072	0,072	0,072	0,072	0,072	0,072
Anilina (mol/h)	0,582	0,582	0,582	0,582	0,582	0,582
Agua (mol/h)	1,667	0,833	0,417	0	1,667	0
Razón molar de H_2O/H_2	6	3	1,5	0	6	0
Temperatura de punto de referencia ($^{\circ}C$)	250	250	250	250	250	250
Presión (barg)	20	20	20	20	20	20
Masa de catalizador, (g)	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
"bar g" es la presión en exceso con respecto a la presión ambiental real (bar manométrico, "bar gauge") expresada en bar.						

40 En la tabla II a continuación, se expone la cantidad de especies sobrerreducidas en el efluente de reactor, tal como se determina por medio de cromatografía de gases, (tales como benceno, ciclohexilamina, ciclohexanol, ciclohexanona, dicitlohexilamina, ciclohexilidenanilina, N-ciclohexilanilina y difenilamina). Queda claro que para una razón molar de agua respecto a hidrógeno decreciente, se encuentran especies sobrerreducidas crecientes.

45

Tabla II

prueba	1	2	3	4	5	6
Sobrerreducido (ppm)						
Benceno	80	86	79	98	68	40
Ciclohexilamina	22	149	235	1515	0	546
Ciclohexanol	58	123	253	1018	40	46
Ciclohexanona	952	2289	2968	3818	610	2772
Diciclohexilamina	0	0	0	249	0	0
Ciclohexilidenanilina	101	436	1256	2428	0	761
N-ciclohexilidnanilina	75	713	1800	11039	19	4583
Difenilamina	135	316	484	704	124	441
Total* (ppm)	1423	4112	7075	20869	861	9189
Razón molar de H ₂ O/H ₂	6	3	1,5	0	6	0

5 En la figura 1 se muestra esquemáticamente un sistema de procedimiento industrial según la presente invención. El procedimiento describe, como ejemplo, un procedimiento para la conversión de nitrobenzono en anilina. El equipo del procedimiento comprende un reactor 101 de lecho percolador, de lecho fijo que tiene un lado 103 de flujo de entrada y un lado 105 de flujo de salida, estando ubicado el lado 103 de flujo de entrada por encima del lado 105 de flujo de salida. En el lado de flujo de entrada, se proporciona una corriente 201 líquida de nitrobenzono y una corriente 203 de hidrógeno gaseosa. A la corriente 201 de nitrobenzono, se le añade una corriente 205 de recirculación que comprende agua.

15 El reactor 101, que comprende un lecho 107 fijo de catalizador que contiene paladio, convierte el nitrobenzono e hidrógeno, que fluyen de manera concurrente hacia abajo a través del reactor 101, en anilina. El lecho 107 fijo puede comprender sólo uno o varios lechos consecutivos de catalizador. En el lado 103 de flujo de entrada, se fija una temperatura de aproximadamente 160°C a 210°C y una presión de aproximadamente 25 barg a 45 barg. En el lado 105 de flujo de salida, se fija una temperatura de aproximadamente 240°C a 280°C y una presión de aproximadamente 21 a 45 barg. El efluente 207 de reactor deja el reactor 101 en el lado 105 de flujo de salida. El efluente 207 de reactor se separa en una primera corriente 211 gaseosa y una primera corriente 209 líquida por medio de un primer separador 109 de fases. La primera corriente 211 gaseosa, enfriada por un medio 111 de enfriamiento, se separa de nuevo en fases por medio de un separador 113 de fases en una segunda corriente 215 gaseosa y una segunda corriente 213 líquida. La segunda corriente 215 gaseosa, enfriada por un medio 115 de enfriamiento, se separa de nuevo en fases por medio de un separador 117 de fases en una tercera corriente 219 gaseosa y una tercera corriente 217 líquida. La tercera corriente 219 gaseosa se enfría adicionalmente por un medio 119 de enfriamiento, y de nuevo una vez más se proporciona la fase líquida tras el enfriamiento como una corriente 221 líquida mediante la separación de esta fase líquida del hidrógeno 223 de ventilación usando un separador 121. Las corrientes 209 (tras enfriarse por medio de un medio 123 de enfriamiento), 213 y 217 líquidas se combinan y dividen en una corriente 205 de recirculación y una corriente 206 líquida para su procesamiento adicional. Las corrientes 206 y 221 líquidas se combinan y se enfrían adicionalmente por un medio 125 de enfriamiento. El producto 223 de reacción líquido enfriado se proporciona en un medio 127 de separación de fases líquido-líquido, en el que la anilina 225 se separa del efluente 227 acuoso. La anilina puede someterse a purificación 500 adicional. Este procedimiento ejecuta el reactor 101 de manera adiabática.

35 La velocidad de retroalimentación del efluente de reactor, por medio de una corriente 205 líquida y la corriente 203 gaseosa de alimentación de hidrógeno es tal que en el lado de flujo de entrada la razón molar de agua con respecto a hidrógeno (estando presente el agua en la corriente 205 de recirculación) está en el intervalo de 2 a 4, tal como 3. Se alimenta hidrógeno con una velocidad de alimentación a un exceso estequiométrico del 20% al 25% con respecto a nitrobenzono.

40 Las pruebas han mostrado que variando la razón molar de agua con respecto a hidrógeno en el lado de flujo de entrada entre 1,8 y 7, la composición del efluente 207 de reactor que sale del reactor 101 puede comprender menos de 7500 ppm de especies de nitrobenzono sobrehidrogenadas, mientras que el rendimiento de anilina es aceptable.

45 En la figura 2 se muestra esquemáticamente un segundo procedimiento según la presente invención. Números de referencia iguales se refieren a rasgos distintivos iguales tal como se explicó para la figura 1. El procedimiento comprende además un pulidor 301. Tras proporcionar la corriente 206 líquida para su procesamiento adicional, se alimenta la corriente 206 líquida al pulidor 301 con la adición de una cantidad minoritaria de hidrógeno 303 gaseoso. El pulidor convierte una parte principal del nitrobenzono en la corriente 206 en anilina. Se proporciona una corriente 216 líquida pulida. Se combinan las corrientes 216 y 221 líquidas y se procesan adicionalmente como en el procedimiento objeto de la figura 1.

50 En la figura 3 se muestra esquemáticamente un tercer procedimiento según la presente invención. Números de referencia iguales se refieren a rasgos distintivos iguales tal como se explicó para la figura 1. Se dota el reactor 101

ES 2 444 967 T3

de lecho fijo de dos lechos 107 y 108 fijos posteriores de catalizador. De la primera corriente 209 líquida, se toma una corriente 411 minoritaria para la purga 412 y evacuación de contaminantes pesados.

5 La parte restante de la primera corriente 209 líquida, tras enfriar y sacar la parte 411, se combina con la tercera corriente 217 líquida y se recircula al lado 103 de entrada del reactor 101 como corriente 205 recirculada.

10 La segunda corriente 213 líquida se alimenta al pulidor 401 con la adición de una cantidad minoritaria de hidrógeno 403 gaseoso. El pulidor convierte una parte principal del nitrobenzeno en la corriente 213 en anilina. Se proporciona una corriente 405 líquida pulida. Las corrientes líquidas 405 y 221 se combinan y procesan adicionalmente como en el procedimiento objeto de la figura 1.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para hidrogenar un compuesto nitro aromático, comprendiendo el procedimiento
- 5 - proporcionar una corriente de gas de hidrógeno y una corriente líquida de compuesto nitro aromático;
- proporcionar un reactor catalítico de lecho fijo que tiene un lado de flujo de entrada y un lado de flujo de salida;
- 10 - alimentar a dicho lado de flujo de entrada dicha corriente de gas de hidrógeno y dicha corriente líquida de compuesto nitro aromático;
- convertir dicho gas de hidrógeno y dicho compuesto nitro aromático en una amina aromática, proporcionando de ese modo un efluente de reactor que comprende dicha amina aromática y agua;
- 15 - evacuar dicho efluente de reactor del reactor en el lado de flujo de salida de dicho reactor;
- en el que se alimenta un disolvente inerte o agua al lado de flujo de entrada del reactor a una razón molar de moles de disolvente inerte o agua con respecto a moles de hidrógeno que es superior a 1.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha razón molar de moles de disolvente inerte o agua con respecto a moles de hidrógeno está en el intervalo de 1,5 a 7,5.
3. Procedimiento para hidrogenar un compuesto nitro aromático según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicho compuesto nitro aromático es dinitrotolueno.
- 25 4. Procedimiento para hidrogenar un compuesto nitro aromático según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicho compuesto nitro aromático es nitrobenzeno.
- 30 5. Procedimiento para hidrogenar un compuesto nitro aromático según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que una parte del efluente de reactor se recircula al lado de flujo de entrada del reactor.
- 35 6. Procedimiento para hidrogenar un compuesto nitro aromático según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que al menos parte del agua del efluente de reactor se recircula al lado de flujo de entrada del reactor.

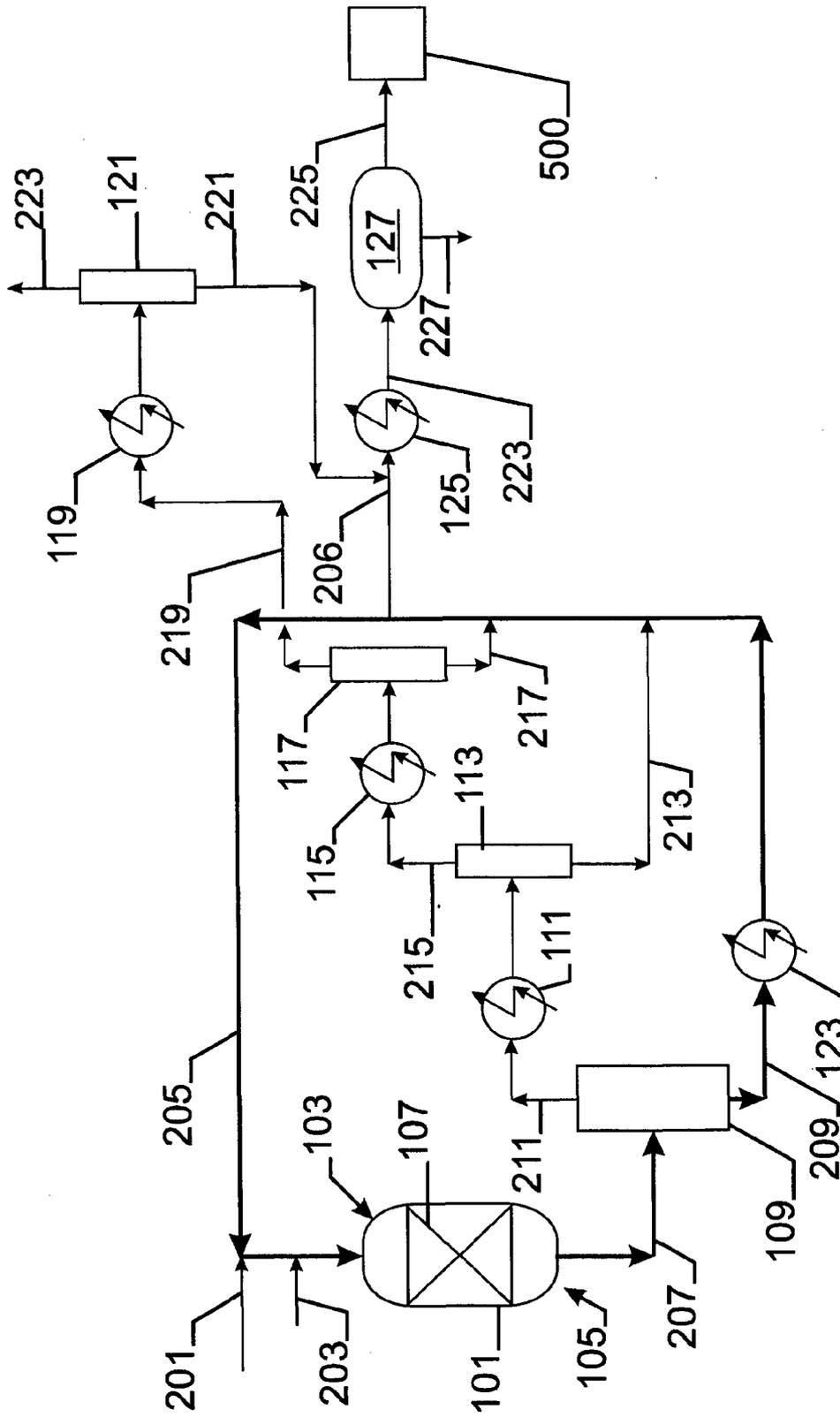


Fig. 1

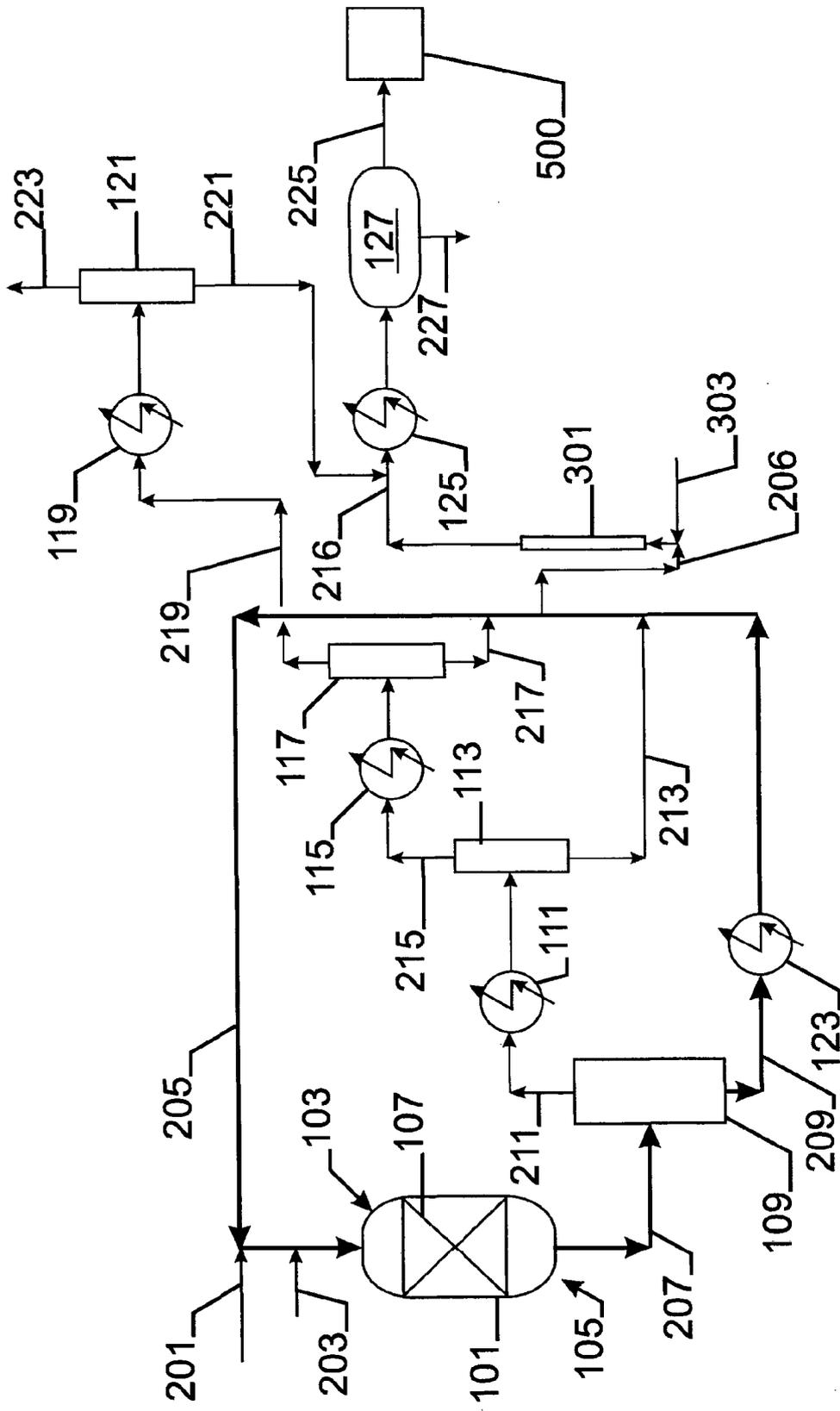


Fig. 2

