

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 454 693**

51 Int. Cl.:

C07C 209/02 (2006.01)

C07C 211/46 (2006.01)

B01D 69/02 (2006.01)

B01D 71/02 (2006.01)

C01B 3/50 (2006.01)

B01D 53/22 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

B01D 69/00 (2006.01)

B01D 69/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.08.2006 E 06792911 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.03.2014 EP 1926701**

54 Título: **Aminación directa de benceno**

30 Prioridad:

30.08.2005 DE 102005041140

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

11.04.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**VAN LAAR, FREDERIK;
SCHWAB, EKKEHARD;
VOSS, HARTWIG;
ANDERS, JOACHIM-THIERRY;
CRONE, SVEN y
MACKENROTH, WOLFGANG**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

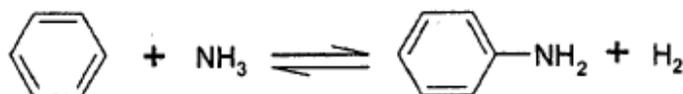
ES 2 454 693 T3

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

Aminación directa de benceno

La invención se refiere a un procedimiento para la aminación directa de benceno por reacción de benceno con amoniaco, en la que se elimina físicamente hidrógeno de la mezcla de reacción. En particular la invención se refiere a procedimientos para la aminación de benceno por reacción de benceno con amoniaco en particular conforme a la siguiente reacción, que preferentemente está catalizada:



en los que se elimina hidrógeno, en particular el hidrógeno que se forma en la aminación, de la mezcla de reacción a través de una membrana permeable al hidrógeno.

La fabricación comercial de aminas, en particular de aminas aromáticas, como anilina, se lleva a cabo habitualmente en reacciones de varias etapas. La anilina, por ejemplo, se fabrica habitualmente por transformación de benceno en un derivado de benceno, p. ej. nitrobenceno, clorobenceno o fenol y subsiguiente transformación de este derivado en anilina.

Más ventajosos que tales procedimientos indirectos para la fabricación de aminas, en particular aromáticas, son métodos que permiten una fabricación directa de las aminas a partir de los correspondientes hidrocarburos. Una ruta muy elegante es la aminación directa catalizada heterogéneamente de benceno, descrita por primera vez en 1917 por Wibaut (Berichte, 50, 541-546). Como la aminación directa está limitada por el equilibrio se han descrito varios sistemas que desplazan la limitación del equilibrio mediante la eliminación selectiva de hidrógeno de la reacción y posibilitan una elevada transformación del benceno. La mayoría de los procedimientos se basan en la utilización de óxidos metálicos que se reducen por el hidrógeno, con lo que eliminan el hidrógeno del sistema de reacción y con ello desplazan el equilibrio.

El documento CN 1555921 da a conocer la óxido-aminación de benceno en fase líquida, en la que como donante de "O" actúa el peróxido de hidrógeno. La aplicación de H_2O_2 es sin embargo solo limitadamente adecuada para productos químicos producidos en masa debido al precio y la baja selectividad a causa de reacciones secuenciales.

En el documento CA 553,988 se da a conocer un procedimiento para la fabricación de anilina a partir de benceno en el que se hacen reaccionar benceno, amoniaco y oxígeno en forma gaseosa a una temperatura de aproximadamente 1000 °C en un catalizador de platino. Son catalizadores que contienen platino adecuados platino solo, platino con determinados metales específicos y platino junto con determinados óxidos metálicos específicos. Además en el documento CA 553,988 se da a conocer un procedimiento para la fabricación de anilina en el que se hace reaccionar benceno en fase gaseosa con amoniaco en presencia de un óxido metálico reducible a temperaturas de 100 a 1000 °C sin adición de oxígeno en forma gaseosa. Son óxidos metálicos reducibles adecuados óxidos de hierro, níquel, cobalto, estaño, antimonio, bismuto y cobre.

El documento US 3,919,155 se refiere a la aminación directa de hidrocarburos aromáticos con amoniaco en la que como catalizador se utiliza níquel/óxido de níquel, pudiendo contener el catalizador adicionalmente óxidos y carbonatos de zirconio, estroncio, bario, calcio, magnesio, cinc, hierro, titanio, aluminio, silicio, torio, uranio y metales alcalinos.

El documento US 3,929,889 se refiere igualmente a la aminación directa de hidrocarburos aromáticos con amoniaco en un catalizador de níquel/óxido de níquel, en la que el catalizador utilizado se redujo parcialmente a níquel elemental y a continuación se reoxidó para obtener un catalizador que presentaba una relación de níquel : óxido de níquel de 0,001 : 1 a 10 : 1.

El documento US 4,001,260 da a conocer un procedimiento para la aminación directa de hidrocarburos aromáticos con amoniaco, en la que de nuevo se utiliza un catalizador de níquel/óxido de níquel que está aplicado sobre dióxido de zirconio, y antes de la utilización en la reacción de aminación se redujo con amoniaco.

El documento US 4,031,106 se refiere de nuevo a la aminación directa de hidrocarburos aromáticos con amoniaco, en un catalizador de níquel/óxido de níquel sobre un soporte de dióxido de zirconio, que además contiene un óxido seleccionado de lantánidos y metales de tierras raras.

El documento DE 196 34 110 describe la aminación no oxidativa a una presión de 1-50 MPa y una temperatura de

50-900 °C, en la que la reacción se realiza en presencia de un catalizador heterogéneo ácido que está modificado con metales de platino ligeros y pesados.

El documento WO 00/09473 describe un procedimiento para la fabricación de aminas por aminación directa de hidrocarburos aromáticos en un catalizador que contiene al menos un óxido de vanadio.

5 El documento WO 99/10311 enseña un procedimiento para la aminación directa de hidrocarburos aromáticos a una temperatura de < 500 °C y una presión de < 1 MPa. Como catalizador se utiliza un catalizador que contiene al menos un metal seleccionado de metales de transición, lantánidos y actínidos, preferentemente Cu, Pt, V, Rh y Pd. Preferentemente la aminación directa se lleva a cabo en presencia de un oxidante para aumentar la selectividad y/o la transformación.

10 El documento WO 00/69804 se refiere a un procedimiento para la aminación directa de hidrocarburos aromáticos en el que como catalizador se utiliza un complejo que contiene un metal noble y un óxido metálico reducible. A este respecto son especialmente preferidos catalizadores que contienen paladio y óxido de níquel o paladio y óxido de cobalto.

15 Todos los procedimientos indicados parten a este respecto de un mecanismo para la aminación directa como el expuesto en el resumen del documento WO 00/69804. Después de esto se realiza primeramente la fabricación del compuesto amina deseado catalizada por metal(noble) a partir del hidrocarburo aromático y amoniaco y en un segundo paso la "captura" del hidrógeno formado en el primer paso con un óxido metálico reducible. Las mismas consideraciones mecánicas sirven de fundamento al procedimiento del documento WO 00/09473, en el que el hidrógeno se captura con oxígeno de óxidos de vanadio (página 1, líneas 30 a 33). El mismo mecanismo sirve de fundamento también en el documento US 4,001,260, como puede verse en las realizaciones y la figura en la columna 2, líneas 16 a 44.

20 El documento WO 00/32512 se refiere al uso de una membrana selectiva de hidrógeno para la separación y purificación de hidrógeno en una reacción de deshidrogenación o reacción generadora de hidrógeno llevada a cabo de modo discontinuo.

25 Es objetivo de la presente invención desarrollar un procedimiento especialmente económico para la reacción de benceno con amoniaco con el que sea posible un procedimiento continuo con la mayor selectividad posible.

Este objetivo se consigue por el hecho de que se elimina hidrógeno físicamente de la mezcla de reacción conforme a la reivindicación 1.

30 Se ha encontrado sorprendentemente que la transformación en la aminación directa en catalizadores metálicos (por ejemplo Ni, Fe, Co, Cu, MN o sus aleaciones, representando MN metales nobles) comparada con la transformación de equilibrio podría aumentarse notablemente si el hidrógeno que se forma en la reacción del hidrocarburo con el amoniaco se elimina de la mezcla de reacción utilizando membranas permeables al hidrógeno, preferentemente selectivas de hidrógeno. Tales membranas como también su procedimiento de fabricación son conocidos por la literatura. Aplicando este procedimiento puede producirse anilina durante periodos prolongados sin desactivación.

35 En comparación con la adición de un gas que contenga oxígeno no debe llevarse a cabo ninguna costosa separación de gases después de la reacción.

40 En los sistemas metal-óxidos metálicos conocidos descritos al principio el catalo-reactante debe volverse a cargar de nuevo con "oxígeno" después de algún tiempo. Esto significa interrupciones muy costosas pues la aminación y la reactivación habitualmente no se desarrollan en las mismas condiciones (presión y temperatura). El reactor debe por ello habitualmente aliviarse en su presión, barrerse e inertizarse, el catalizador reactivarse y llevarse de nuevo a condiciones de reacción. La selectividad de la reacción completa varía con el contenido de oxígeno del catalo-reactante y debe por consiguiente compensarse modificando el procedimiento (presión, relación amoniaco-compuestos aromáticos y/o temperatura). Con este sistema no puede conseguirse una selectividad suficiente para el balance de C como tampoco de N, pues el amoniaco se quema por los óxidos metálicos o por el oxígeno absorbido en la superficie con formación de N₂ y H₂O. Adicionando mayores concentraciones de oxígeno el amoniaco puede transformarse no solamente en agua y nitrógeno, sino también en NO_x. También los hidrocarburos utilizados, en particular los aromáticos, pueden quemarse con una concentración de oxígeno demasiado elevada. Diluyendo puede controlarse la concentración de oxígeno. Esto significa sin embargo también que el componente diluyente (habitualmente N₂ cuando se adiciona aire) debe eliminarse costosamente de la mezcla de reacción.

45

50 Proporcionar una disolución totalmente integrada es por consiguiente difícil o incluso no factible en modo alguno con sistemas de óxidos metálicos.

Estos inconvenientes se evitan con la eliminación física del hidrógeno conforme a la invención del sistema de reacción. El procedimiento conforme a la invención hace posible por consiguiente una aminación directa muy

eficiente, selectiva y de costes adecuados.

Por la expresión “eliminar físicamente” debe entenderse que el hidrógeno se escapa físicamente y preferentemente selectivamente de la mezcla de reacción. En comparación con procedimientos conocidos en los que la concentración de hidrógeno se reduce en la mezcla de reacción por la reacción, puede conformarse a la invención renunciarse a la reacción siguiente y en particular a la adición de componentes reactivos frente a hidrógeno al sistema de reacción. Tampoco debe realizarse ninguna separación de estos productos secuenciales básicamente no deseados del propio producto del procedimiento, preferentemente de la anilina.

La eliminación física del hidrógeno de la mezcla de reacción se realiza eliminando el hidrógeno de la mezcla de reacción a través de una membrana permeable al hidrógeno, preferentemente selectiva de hidrógeno, preferentemente en la que el hidrógeno de la mezcla de reacción se difunde a través de la membrana. La difusión del hidrógeno es impulsada a este respecto preferentemente por el gradiente de concentración entre el sistema de reacción (lado de rechazo), en el que se forma hidrógeno por la reacción de benceno con amoníaco, y el espacio que se encuentra al otro lado de la membrana (lado del permeado). El hidrógeno difundido al lado del permeado es ahí empobrecido, es decir eliminado, preferentemente por evacuación, por ejemplo mediante corriente de gas o depresión, y/o por reacción química, por ejemplo por reducción de un compuesto orgánico en la fase gaseosa, por ejemplo de benceno a ciclohexano o con formación de agua, preferentemente con un gas que contenga oxígeno, como por ejemplo aire, preferentemente por reacción con oxígeno y/o aire catalizada. De este modo el gradiente de concentración entre el lado del rechazo y el lado del permeado, que impulsa la difusión, se mantiene o aumenta.

La membrana permeable al hidrógeno es parte de un reactor y puede por ejemplo delimitar al menos parcialmente el espacio de reacción en el que se hace reaccionar el benceno con amoníaco. El procedimiento conforme a la invención se realiza de tal modo que la reacción de benceno con amoníaco tenga lugar en un reactor de membrana con separación de hidrógeno integrada a través de una membrana permeable al hidrógeno.

Preferentemente la membrana presenta una permeancia para hidrógeno mayor que $10 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \times \text{h} \times \text{bar}^n)$, con especial preferencia $> 50 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \times \text{h} \times \text{bar}^n)$, significando n teóricamente 0,5 y realmente entre 0,5 y 0,6, por consiguiente preferentemente n entre 0,5 y 0,6, con especial preferencia $n = 0,5$. La permeancia (P) puede calcularse a partir del flujo de hidrógeno (en $\text{m}^3 / (\text{m}^2, \text{h})$) y las presiones parciales de hidrógeno:

$$P = \frac{\text{Flujo de hidrógeno}}{P_{\text{Rechazo}}^n - P_{\text{Permeado}}^n}$$

La membrana es preferentemente lo más selectiva posible para hidrógeno. Es decir, que la membrana preferentemente es impermeable y presenta preferentemente una selectividad $\text{H}_2 / \text{N}_2 > 1000$. Utilizando tales membranas se garantiza que solo llegue al lado del permeado de la membrana una proporción lo menor posible de reactante (benceno, amoníaco) y/o producto (anilina). Para las membranas preferidas de Pd y Pd aleado los reactantes e hidrocarburos no se difunden a través de la membrana.

La membrana presenta preferentemente un espesor entre $0,1 \mu\text{m}$ y $25 \mu\text{m}$, con especial preferencia entre $0,5 \mu\text{m}$ y $10 \mu\text{m}$, con muy especial preferencia entre $1 \mu\text{m}$ y $5 \mu\text{m}$.

La membrana puede estar estructurada de modo autoportante. Debido a los por regla general muy elevados costes de material puede ser ventajoso fijar la propia membrana sobre una capa de soporte porosa cerámica y/o metálica (membrana de “material compuesto”). Esto ofrece además la ventaja de que la membrana se estabiliza y además resultan posibles espesores de capa pequeños. Membranas típicas pueden comprarse por ejemplo en NGK en Japón o en Johnson Matthey.

Como membranas adecuadas se consideran por ejemplo membranas inorgánicas mesoporosas, membranas inorgánicas microporosas, membranas de polímeros, membranas basadas en metales del grupo IVb o Vb recubiertos con paladio, membranas metálicas nanocristalinas, membranas conductoras mixtas y preferentemente membranas basadas en paladio o aleaciones de paladio.

Son membranas inorgánicas mesoporosas por ejemplo aquellas con un tamaño de poro menor que 50 nm , p. ej. aquellas basadas en Al_2O_3 .

Son membranas inorgánicas microporosas por ejemplo aquellas con un tamaño de poro menor que 2 nm , p. ej. aquellas basadas en tamices moleculares cerámicos o de carbono. Como membranas de tamiz molecular cerámicas se consideran las zeolíticas, por ejemplo aquellas del tipo MFI (ZSM-5 o Silicalit), que dado el caso pueden estar soportadas sobre Al_2O_3 , y amorfas, p. ej. aquellas de SiO_2 . Las membranas de tamiz molecular de

carbono pueden fabricarse por carbonización de polímeros orgánicos, p. ej. poliimida.

Las membranas de polímeros son membranas de "material compuesto" de una capa de polímero impermeable selectiva de hidrógeno sobre un soporte inorgánico.

5 Como membranas basadas en metales del grupo IVb y/o Vb que están recubiertos con paladio se consideran por ejemplo aquellas en las que sobre un soporte no poroso basado en metal no noble, preferentemente vanadio, niobio o tántalo, están presentes una o preferentemente dos capas de paladio o aleaciones de paladio.

También se consideran membranas de TiN, capas de metales nanocristalinas, por ejemplo platino o rutenio soportado sobre Al_2O_3 o membranas amorfas.

10 Son preferidas sin embargo membranas basadas en paladio o aleaciones de paladio. Como aleaciones se consideran aleaciones de paladio con plata y/o cobre. A este respecto son especialmente preferidas membranas basadas en una aleación que contiene paladio y entre 23% en peso y 25% en peso de plata, referido al peso total de la aleación. La aleación contiene a este respecto con especial preferencia entre 75% en peso y 77% en peso de paladio, referido al peso total de la aleación. Son especialmente preferidas además membranas basadas en una
15 aleación que contiene paladio y entre 34% en peso y 46% en peso de cobre, referido al peso total de la aleación. La aleación contiene a este respecto con especial preferencia entre 54% en peso y 66% en peso de paladio, referido al peso total de la aleación. Las membranas de paladio o de la aleación de paladio pueden doparse además con metales de tierras raras, como p. ej. gadolinio. A este respecto las membranas de paladio o de la aleación de paladio contienen otros metales habituales en cantidades habituales que no perjudican la permeabilidad y selectividad para hidrógeno o al menos no substancialmente. También estas membranas preferidas pueden estar
20 presentes sobre subestructuras porosas que fijan y estabilizan la membrana propiamente dicha. La subestructura porosa puede basarse por ejemplo en cerámica, metal o un polímero orgánico, p. ej. en TiO_2 y/o Al_2O_3 . La fabricación de la membrana metálica (preferentemente de paladio o aleación de paladio) preferentemente impermeable sobre un soporte poroso es conocida en general y puede realizarse por ejemplo por aplicación galvánica, metalización por bombardeo iónico, CVD (Chemical Vapor Deposition) o preferentemente por
25 recubrimiento químico en húmedo sin corriente generalmente conocido.

Como membranas son además preferentes aquellas que son catalíticamente activas, con especial preferencia que catalizan la reacción de H_2 en particular con O_2 , con especial preferencia que catalizan la aminación de benceno por reacción de benceno con amoníaco. A este respecto la capa catalíticamente activa puede estar presente en la subestructura de la membrana.

30 La membrana separa el lado del rechazo (lado de la reacción) del lado del permeado, llegando el hidrógeno formado en el lado del rechazo a través de la membrana al lado del permeado, donde el hidrógeno se elimina por reacción, preferentemente reacción con oxígeno o una corriente que contenga oxígeno, como por ejemplo aire, preferentemente en presencia de catalizadores, y/o por transporte de materia, preferentemente mediante una corriente de gas ("sweepgas" o gas de barrido). Preferentemente la membrana separa el lado del rechazo (lado de
35 la reacción) del lado del permeado, llegando el hidrógeno formado en el lado del rechazo a través de la membrana al lado del permeado, donde el hidrógeno se elimina por reacción química que se cataliza con un catalizador de oxidación de hidrógeno, preferentemente por oxidación con oxígeno. La eliminación selectiva del hidrógeno en el lado del permeado posibilita una clara ulterior reducción de la presión parcial de hidrógeno en el lado del rechazo de la membrana (= lado de la reacción) y posibilita así las elevadas transformaciones de benceno deseadas (> 5% en mol > 10% en mol > 20% en mol referido a la cantidad de benceno añadida) con mayor selectividad de anilina (> 95%, > 98%, > 99%, selectividad de anilina: mol de anilina / suma de todos los productos formados en mol (= transformación de benceno)).
40

Una disposición a modo de ejemplo de una membrana (1) en un soporte poroso (2) que separa un lado de rechazo (3), en el que se alimenta el benceno y amoníaco y se hacen reaccionar, preferentemente en presencia de catalizador (4), del lado del permeado (5) está representada en la Figura 1. A este respecto la membrana (1) puede estar dispuesta en el lado del rechazo (véase el lado derecho de la figura) y/o en el lado del permeado del material de soporte (2) (véase el lado izquierdo de la figura). En la figura 1 está representada esquemáticamente en el lado izquierdo del permeado la reacción del hidrógeno con oxígeno, preferentemente en presencia de catalizador, mientras que en la mitad derecha está representada la evacuación, dado el caso adicionalmente con reacción con oxígeno.
50

El procedimiento conforme a la invención, es decir la aminación de benceno por reacción de benceno con amoníaco se lleva a cabo en presencia de compuestos que catalizan la aminación.

Como catalizadores pueden utilizarse los catalizadores conocidos para la aminación directa de benceno con amoníaco para obtener anilina. Tales catalizadores están descritos reiteradamente en la literatura de patentes y son

generalmente conocidos. Como según el procedimiento conforme a la invención se realiza una eliminación del hidrógeno por transporte físico y no por transformación química en el sistema de reacción, pueden usarse también catalizadores que no presenten componentes reactivos frente a hidrógeno. Como catalizadores se consideran por ejemplo catalizadores metálicos habituales, p. ej. aquellos basados en níquel, hierro, cobalto, cobre, metales nobles o aleaciones de estos metales indicados. Como metales nobles (MN) pueden considerarse todos los metales nobles, p. ej. Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt y Au, no utilizándose los metales nobles Ru y Rh preferentemente solos, sino en aleación con otros metales de transición, por ejemplo Co, Cu, Fe y níquel o sus mezclas. Tales aleaciones se utilizan también preferentemente cuando se usan los otros metales nobles, por ejemplo las aleaciones NiCuMN; CoCuMN; NiCoCuMN, NiMoMN, NiCrMN, NiReMN, CoMoMN, CoCrMN, CoReMN, FeCuMN, FeCoCuMN, FeMoMN, FeReMN soportadas son de interés, siendo a este respecto MN un metal noble, con especial preferencia Ag y/o Au.

El catalizador puede utilizarse en forma habitual general, p. ej. como polvo o como sistema que pueda utilizarse en un lecho fijo (como por ejemplo barras, bolas, pastillas, anillos, pudiendo estar presente los constituyentes catalíticamente activos dado el caso sobre un material de soporte. Como material de soporte se consideran p. ej. óxidos inorgánicos, por ejemplo ZrO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO, TiO_2 , B_2O_3 , CaO, ZnO, BaO, ThO_2 , CeO_2 , Y_2O_3 y mezclas de estos óxidos, p. ej. óxido de magnesio-aluminio, preferentemente TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , óxido de magnesio-aluminio y SiO_2 , con especial preferencia ZrO_2 y óxido de magnesio-aluminio. Por ZrO_2 se entiende tanto ZrO_2 puro como también el ZrO_2 que contiene Hf normal.

Los catalizadores utilizados preferentemente en el procedimiento conforme a la invención pueden regenerarse, p. ej. conduciendo una atmósfera reductora (por ejemplo atmósfera de H_2) sobre el catalizador o conduciendo primeramente una atmósfera oxidante y a continuación una reductora sobre o a través del lecho de catalizador.

En el procedimiento de aminación conforme a la invención se utiliza benceno, de modo que como producto se forma anilina.

Como compuesto mediante el que se introduce el grupo amino se utiliza amoniaco. Esto significa que conforme a la invención se hace reaccionar benceno con amoniaco. Dado el caso pueden usarse también compuestos que en las condiciones de reacción disocian amoniaco.

Las condiciones de reacción en el procedimiento de aminación conforme a la invención dependen entre otras cosas del catalizador utilizado.

La aminación de benceno, es decir la reacción de benceno con amoniaco, se realiza en general a temperaturas de 200 a 800 °C, preferentemente de 300 a 700 °C, con especial preferencia de 325 a 600 °C y con muy especial preferencia de 350 a 500 °C.

La presión de reacción asciende en la aminación de benceno, es decir la reacción de benceno con amoniaco, preferentemente a 0,1 a 90 MPa, con especial preferencia a 0,1 a 30 MPa, en particular a 0,5 a 12,5 MPa, con particular preferencia a 1,5 a 11 MPa.

El tiempo de permanencia en la aminación de benceno asciende en general a 15 minutos a 8 horas, preferentemente a 15 minutos a 4 horas, con especial preferencia a 15 minutos a 1 hora, en la realización en un procedimiento discontinuo. En la realización en un procedimiento continuo el tiempo de permanencia asciende en general a 0,1 segundos a 20 minutos, preferentemente a 0,5 segundos a 10 minutos. Para el procedimiento continuo preferido "tiempo de permanencia" significa en este contexto el tiempo de permanencia en el catalizador, para catalizador en lecho fijo por consiguiente el tiempo de permanencia en el lecho de catalizador, para reactores de lecho fluidizado se considera la parte de síntesis del reactor (parte del reactor donde se encuentra el catalizador).

La cantidad relativa del benceno y del amoniaco utilizado depende de las condiciones de reacción. En general se utilizan al menos condiciones estequiométricas del benceno y del amoniaco. Habitualmente sin embargo es preferido utilizar uno de la pareja de reacción en exceso estequiométrico para conseguir un desplazamiento del equilibrio hacia el lado del producto deseado y con ello una mayor transformación. Preferentemente se utiliza el amoniaco en exceso estequiométrico.

El procedimiento de aminación conforme a la invención puede llevarse a cabo de modo continuo, discontinuo o semi-continuo. Son por tanto reactores adecuados tanto reactores de tanque agitado como también reactores tubulares. Son reactores típicos por ejemplo reactores de tanque agitado de alta presión, autoclaves, reactores de lecho fijo, reactores de lecho fluidizado, lechos móviles, lechos fluidizados circulantes, reactores de baño salino, intercambiadores de calor de placas como reactores, reactores de bandejas con varias bandejas con/o sin intercambiador de calor o evacuación/aporte de corrientes parciales entre las bandejas, en las realizaciones posibles como reactores de flujo radial o axial, tanques agitados en continuo, reactores de burbujas, etc.,

utilizándose respectivamente el reactor adecuado para las condiciones de reacción (como temperatura, presión y tiempo de permanencia) deseadas. Los reactores pueden utilizarse respectivamente como reactor único (single reactor), como serie de distintos reactores y/o en forma de dos o más reactores en paralelo. Los reactores pueden hacerse funcionar en un modo de funcionamiento AB (modo de funcionamiento alterno). El procedimiento conforme a la invención puede llevarse a cabo como reacción por lotes, reacción semi-continua o reacción continua. La estructura del reactor en especial y la realización de la reacción pueden variar dependiendo del procedimiento de aminación que se vaya a llevar a cabo, del estado de agregación del benceno, de los tiempos de reacción necesarios y de la naturaleza del catalizador nitrogenado utilizado. Preferentemente el procedimiento para la aminación directa conforme a la invención se lleva a cabo en un reactor de tanque agitado de alta presión, reactor de lecho fijo o reactor de lecho fluidizado.

En una forma de realización especialmente preferida se utiliza en la aminación de benceno a anilina reactor de lecho fijo o de lecho fluidizado, en el que se realiza una disposición interna de la membrana y con ello se elimina hidrógeno en la parte de síntesis. Otra ventaja de la membrana, que puede atravesarse con una corriente de barrido, es un buen control térmico del reactor: puede aportarse calor de reacción o preferentemente evacuarse calentando o enfriando la corriente de barrido.

El benceno y el amoniaco pueden añadirse en forma gaseosa o líquida a la zona de reacción del reactor respectivo. La fase preferida depende respectivamente de la aminación realizada así como del reactor utilizado. En la fabricación de anilina a partir de benceno el benceno y el amoniaco están presentes en la zona de reacción preferentemente como reactantes en forma gaseosa. Típicamente el benceno se alimenta a este respecto como líquido, que se calienta y evapora, formándose un gas, mientras que el amoniaco está presente en la zona de reacción o en forma gaseosa o en fase supercrítica. Es igualmente posible que el benceno esté presente al menos junto con amoniaco en fase supercrítica.

El benceno y el amoniaco pueden añadirse conjuntamente en la zona de reacción del reactor, por ejemplo como corriente de reactantes premezclados o separadamente. En el caso de una adición separada el hidrocarburo y el componente de amina pueden añadirse simultáneamente, desplazados temporalmente o sucesivamente a la zona de reacción del reactor. Preferentemente la adición del amoniaco y la adición del benceno se realizan preferentemente desplazadas temporalmente.

Dado el caso en el procedimiento conforme a la invención se añaden otros correactantes, cocatalizadores u otros reactivos a la zona de reacción del reactor, respectivamente dependiendo de la aminación realizada. Por ejemplo en la aminación de benceno puede añadirse a la zona de reacción del reactor oxígeno o un gas que contenga oxígeno como correactante. La cantidad relativa del oxígeno en forma gaseosa que puede añadirse a la zona de reacción es variable y depende entre otras cosas del sistema de catalizador utilizado. La relación molar de oxígeno en forma gaseosa a anilina puede encontrarse por ejemplo en el intervalo de 0,05 a 1 a 1 a 1, preferentemente de 0,1 a 1 a 0,5 a 1. Pero también es posible llevar a cabo la aminación de benceno sin adición de oxígeno o un gas que contenga oxígeno a la zona de reacción. Preferentemente el gas que contiene oxígeno se añade en el lado del permeado de la membrana y ahí se oxida catalíticamente el hidrógeno a agua. A este respecto la concentración de hidrógeno en el lado del permeado se mantiene preferentemente lo más cerca posible de cero.

A continuación de la aminación puede realizarse el aislamiento del producto deseado conforme al procedimiento conocido por el técnico en la materia.

Un esquema de procedimiento preferido está bosquejado en la Figura 2. En esta los signos de indicación tienen los siguientes significados:

- 1: Alimentación de benceno
- 2: Alimentación de amoniaco
- 3: Separación de anilina por ejemplo por condensación parcial
- 4: Membrana
- 5: Catalizador
- 6: Eliminación de hidrógeno por transformación química y/o evacuación

El procedimiento conforme a la invención para la fabricación de anilina por reacción de benceno con amoniaco se realiza por consiguiente conduciendo una mezcla de reacción, en la que benceno y amoniaco se alimentan separada o conjuntamente en continuo, en un circuito que presenta un reactor de membrana con catalizador y membrana permeable al hidrógeno, ascendiendo la presión de la mezcla de reacción que contiene benceno y amoniaco en presencia de catalizador en el reactor de membrana a entre 1 y 15 MPa, y retirando continuamente anilina del circuito, preferentemente por condensación de la anilina. A este respecto el hidrógeno difundido a través de la membrana al lado del permeado del reactor de membrana, es decir al lado de la membrana opuesto al de la mezcla de reacción se elimina, preferentemente se evacua, p. ej. mediante depresión o preferentemente mediante

una corriente de gas, p. ej. aire o nitrógeno, y/o mediante transformación química, preferentemente mediante reacción con oxígeno o aire. A este respecto la presión transmembrana se ajusta preferentemente alta (ΔP preferentemente entre 0,1 y 10 MPa). La presión transmembrana ajustable está aquí sin embargo limitada por la estabilidad mecánica de la membrana, por lo que para membranas de "material compuesto" de Pd o aleación de Pd sobre cerámica resulta una presión transmembrana de típicamente entre 0,5 y 5 MPa.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la fabricación de anilina, **caracterizado porque** una mezcla de reacción, en la que benceno y amoníaco se alimentan separada o conjuntamente, se conduce en un circuito que presenta un reactor de membrana con catalizador y separación de hidrógeno integrada a través de una membrana permeable al hidrógeno, porque se elimina hidrógeno de la mezcla de reacción a través de la membrana permeable al hidrógeno, separando la membrana el lado de rechazo (lado de la reacción) del lado del permeado y llegando el hidrógeno formado en el lado del rechazo a través de la membrana al lado del permeado, donde el hidrógeno se elimina por reacción y/o transporte de materia, y la presión de la mezcla de reacción que contiene benceno y amoníaco en presencia de catalizador en el reactor de membrana asciende a entre 1 y 15 MPa, y se retira anilina del circuito.
- 10 2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, **caracterizado porque** la membrana presenta una permeancia para hidrógeno mayor que $10 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \times \text{h} \times \text{bar}^{0.5})$.
3. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, **caracterizado porque** la membrana está basada en paladio.
4. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, **caracterizado porque** la membrana está basada en aleaciones de paladio.
- 15 5. Procedimiento conforme a la reivindicación 4, **caracterizado porque** la membrana está basada en una aleación que contiene paladio y entre 23% en peso y 25% en peso de plata, referido al peso total de la aleación.
6. Procedimiento conforme a la reivindicación 4, **caracterizado porque** la membrana está basada en una aleación que contiene paladio y entre 34% en peso y 46% en peso de cobre, referido al peso total de la aleación.
- 20 7. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la membrana presenta un espesor entre $0,1 \mu\text{m}$ y $25 \mu\text{m}$.
8. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la membrana está fijada sobre una capa de soporte porosa cerámica y/o metálica.
- 25 9. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, **caracterizado porque** la membrana separa el lado del rechazo (lado de la reacción) del lado del permeado, llegando el hidrógeno formado en el lado del rechazo a través de la membrana al lado del permeado, donde el hidrógeno se elimina por reacción química que se cataliza con un catalizador de oxidación de hidrógeno.
10. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, **caracterizado porque** la fabricación de anilina se lleva a cabo a temperaturas entre 200 y 800 °C.

FIG.1

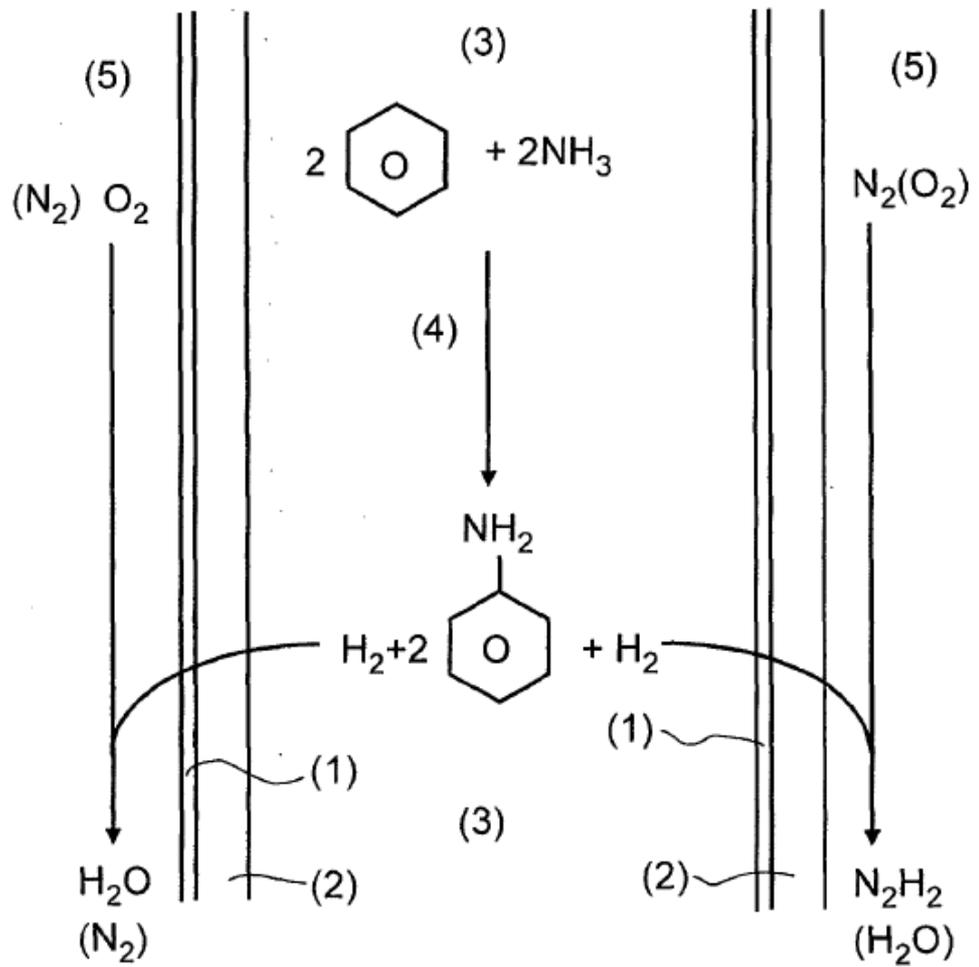


FIG.2

