

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 397**

51 Int. Cl.:

C07C 205/06 (2006.01)

C07C 201/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.02.2011** **E 11152982 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.09.2014** **EP 2354117**

54 Título: **Procedimiento para la producción continua de nitrobenceno**

30 Prioridad:

05.02.2010 DE 102010006984

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.12.2014

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**MÜNNIG, JÜRGEN;
PENNEMANN, BERND y
RAUSCH, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 524 397 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 producción continua de nitrobenzoceno

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción continua de nitrobenzoceno mediante nitración de benzoceno con mezcla ácida sulfonítrica, en el que la presión antes del reactor de nitración se encuentra de 1,5 MPa a 2,5 MPa (15 bar a 25 bar) por encima de la presión en la fase de gas del aparato de separación de fases para la separación de nitrobenzoceno bruto y ácido de escape.

10 La presente invención se refiere a un procedimiento continuo para la producción de nitrobenzoceno, que corresponden esencialmente al concepto de la nitración adiabática de benzoceno mediante una mezcla de ácido sulfúrico y ácido nítrico (denominada *mezcla ácida sulfonítrica*). Un procedimiento de este tipo se reivindicó por primera vez en el documento US-A-2 256 999 y se describe en formas de realización actuales por ejemplo en los documentos EP 0 436 443 B1, EP 0 771 783 B1 y US 6 562 247 B2. Los procedimientos con realización de reacción adiabática se caracterizan en particular porque no adoptan medida técnica alguna para suministrar calor a la mezcla de reacción o evacuar calor de la mezcla de reacción.

15 Es común a los procedimientos adiabáticos descritos que los materiales de partida benzoceno y ácido nítrico se hacen reaccionar en un gran exceso de ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico absorbe entonces el calor de reacción liberado y el agua formada durante la reacción.

20 Para llevar a cabo la reacción se mezclan en general ácido nítrico y ácido sulfúrico para dar la denominada mezcla ácida sulfonítrica (también llamado ácido sulfonítrico), y se dosifica benzoceno a esta mezcla ácida sulfonítrica. El producto de procedimiento así obtenido reacciona con el ácido nítrico o con "iones nitronio" formados en la mezcla ácida sulfonítrica esencialmente para dar agua y nitrobenzoceno. El benzoceno se utiliza en una cantidad al menos estequiométrica (con respecto a la cantidad molar de ácido nítrico), pero preferentemente en un exceso del 2 % al 10 % en comparación con la cantidad de benzoceno necesaria según la estequiometría.

25 El criterio más importante para la descripción de la calidad de un procedimiento adiabático para la nitración de hidrocarburos aromáticos es el contenido del producto en productos secundarios indeseados de la reacción, que se forman mediante nitración u oxidación múltiple del hidrocarburo aromático o del compuesto nitroaromático. En el caso de la nitración de benzoceno se discute siempre a este respecto el contenido en dinitrobenzoceno y en nitrofenoles, en particular del trinitrofenol (ácido pícrico) que se clasifica como explosivo.

30 Para obtener nitrobenzoceno con selectividades especialmente altas, se estableció detalladamente el tipo de la mezcla ácida sulfonítrica que debía usarse (documentos EP 0 373 966 B1, EP 0 436 443 B1 y EP 0 771 783 B1), así como se tuvo en cuenta el contenido en productos secundarios se determina mediante el nivel de la temperatura máxima (documento EP 0 436 443 B1, columna 15, líneas 22 - 25). También se sabe que una alta conversión inicial es ventajosa para una alta selectividad y que esta se consigue entonces si al comienzo de la reacción se provoca un mezclado óptimo (documento EP 0 771 783 B1, párrafo [0014]).

35 A la configuración económica y eficiente del primer mezclado (dispersión) y el mezclado repetido (redispersión) de compuestos aromáticos en la mezcla ácida sulfonítrica se han dedicado numerosos ensayos, que como resultado proponen para el mezclado tanto boquillas (documento EP 0 373 966 B1, EP 0 771 783 B1) como también elementos de dispersión estáticos conformados especialmente (documentos EP 0 489 211 B1, EP 0 779 270 B1, EP 1 291 078 A1, y US 6 562 247 B2), pudiendo combinarse también ambos conceptos.

40 Si para el mezclado se usan elementos de mezclado estáticos (elementos de dispersión), entonces la pérdida de presión en estos elementos de mezclado estáticos es decisiva para la calidad del mezclado. La presión antes del reactor tiene que ser al menos tan grande como la suma de las pérdidas de presión de todos los elementos de dispersión en el reactor; opcionalmente, tienen que tenerse en cuenta también otros factores adicionales, tal como la presión estática de la columna de líquido en el reactor y la presión en el aparato de separación de fases. Por "presión antes del reactor" se entiende en el contexto de esta invención la presión absoluta a la que encuentran los eductos líquidos inmediatamente antes y por lo tanto también al entrar en el reactor.

45 De acuerdo con la enseñanza del estado de la técnica, es *posible mantener lo más baja posible* la pérdida de presión total a través del reactor y eventualmente otros aparatos conectados aguas abajo del reactor (y por lo tanto también la presión antes del reactor); véase por ejemplo el documento EP 1 291 078 A2, párrafo [0017]. Otro ejemplo se describe en el documento EP 2 070 907 A1, donde se afirma que un aumento de la presión absoluta antes del reactor desde 1,35 hasta 1,45 MPa (desde 13,5 bar hasta 14,5 bar) debido a deposiciones de sulfatos metálicos en los elementos de dispersión, lleva a una disminución del rendimiento de ácido sulfúrico de alrededor de un 18 % (Ejemplo 1). Es decir, el estado de la técnica enseña que deben evitarse altas pérdidas de presión y, por lo tanto, altas presiones absolutas antes del reactor.

55 Un ejemplo de un mezclado de compuesto aromático y mezcla ácida sulfonítrica por medio de una boquilla adecuada sin elementos de dispersión estáticos se desprende del documento EP 0 373 966 B1. En este caso se indica como intervalo adecuado para la presión de trabajo ("*back pressure*" = contrapresión en la boquilla, es decir, la presión de la corriente líquida de reactante (compuesto aromático o mezcla ácida sulfonítrica) al entrar en el

reactor, lo que significa lo mismo que la presión de la corriente de reactante en cuestión antes del reactor) un intervalo entre 0,0689 MPa y 1,379 MPa (0,689 bar y 13,79 bar) (página 5, líneas 12 a 13). Además este documento enseña que en condiciones normales no puede esperarse que sea necesaria una presión superior a 1,103 MPa (11,03 bar) (página 5, líneas 15 a 16).

5 El límite inferior posible para la presión antes del reactor está establecido adicionalmente porque el benceno, en las condiciones indicadas en la entrada del reactor, se encontrará en forma líquida (documento US 4 091 042, columna 2, líneas 14 a 17). Con respecto al límite superior posible ha de establecerse que de acuerdo con el estado de la técnica la pérdida de presión por elemento de dispersión estático se mantenga lo más baja posible, dado que para superar una mayor pérdida de presión se necesita por ejemplo una bomba de mayor potencia, que, a su vez, lleva a mayores costes del procedimiento total (documento EP 1 291 078 A2, párrafo [0017]). También se intenta en general preferentemente mantener tan bajos como sea posible el número y el grosor (estabilidad) de los elementos de dispersión para con ello mantener bajos los costes para los elementos de dispersión, para cuya producción se tiene con frecuencia sólo el material especial tantaló (documento EP 1 291 078 A1, párrafo [0018]).

15 También se limita la presión dentro del reactor por el material usado para el reactor tubular. En las condiciones habituales en general de la nitración adiabática de benceno, es decir a de 80 °C a 150 °C y con el uso de ácido sulfúrico de una concentración entre el 65 % en masa y el 80 % en masa, son únicamente resistentes de forma permanente tantaló, teflón y vidrio. Pueden utilizarse así mismo aceros altamente aleados, en particular entonces siempre que el ácido sulfúrico contenga un porcentaje residual de ácido nítrico, dado que el ácido nítrico actúa de manera pasivante sobre el acero altamente aleado. A escala industrial para la nitración adiabática de benceno se utilizan sobre todo tubos de acero esmaltados con vidrio. Los segmentos de tubo esmaltados de acero pueden fabricarse de acuerdo con la norma DIN 2873 de junio de 2002 para la presión nominal PN10 y como máximo para la presión nominal PN25, estando permitida la presión nominal PN25 sólo a diámetros de tubo de hasta una anchura nominal de DN150 (presiones nominales de acuerdo con la norma EN1333, anchura nominal de acuerdo con la norma DIN EN ISO 6708). Tal como es común para el experto, la presión de funcionamiento permitida no es idéntica a la presión nominal, sino que se calculan en función de la temperatura y el material. En el caso de temperaturas más altas disminuye de manera correspondiente la presión de funcionamiento permitida debido a la disminución de los valores característicos de material permitidos. En el caso de la construcción de instalaciones químicas son necesarios además de aparatos y conducciones tubulares también grifería (válvulas, válvulas de compuerta, etc.), para los que, a su vez, deben considerarse algunas normas. A partir de estos altos requisitos resulta que el experto al encargado de la construcción de instalaciones de nitración a escala industrial se esfuerza en mantener baja la presión dentro de la instalación, es decir, en particular también la presión antes del reactor, en tanto no sabe que de esta manera resulta una ventaja significativa.

Si bien el procedimiento descrito del estado de la técnica logra producir un nitrobenceno bruto que presenta un bajo contenido en productos secundarios, es decir, que contiene sólo entre 100 ppm-300 ppm en dinitrobenceno y 1500 ppm - 2500 ppm en nitrofenoles, pudiendo adoptar el ácido pícrico un porcentaje del 10 % en masa - 50 % en masa de los nitrofenoles. Sin embargo, además de la pureza del nitrobenceno bruto es de importancia decisiva para la producción industrial que, en particular en el contexto de una demanda siempre creciente de compuestos nitroaromáticos, sobre todo para la producción de aminas aromáticas e isocianatos aromáticos, la producción de los compuestos nitroaromáticos pueda llevarse a cabo en equipos de reacción lo más compactos posible. Un parámetro importante para la descripción de la relación entre cantidad y tamaño producibles del equipo de reacción es el *rendimiento espacio-tiempo* (RET). Se calcula como el cociente de la cantidad producible del compuesto objetivo por unidad de tiempo y el volumen del equipo de reacción.

$$\text{RET} [\text{t}_{\text{Nitrobenceno}} / \text{m}^3 \text{Espacio de reacción} \cdot \text{h}] = \text{cantidad producida} [\text{t}_{\text{Nitrobenceno}} / \text{h}] / \text{Espacio de reacción} [\text{m}^3]$$

En el presente caso de la nitración de benceno, el rendimiento espacio-tiempo se calcula convenientemente como cociente de la producción de nitrobenceno en toneladas métricas por hora y el volumen del espacio de reacción, definiéndose el *espacio de reacción* como el espacio que comienza con la primera dispersión de benceno y mezcla ácida sulfonítrica y dentro del cual concluye la reacción hasta un grado de conversión de ácido nítrico de al menos el 99 %. El espacio de reacción está dispuesto a este respecto en un dispositivo técnico para la realización de reacciones químicas, el *reactor*. En el caso más sencillo, el espacio de reacción es idéntico al volumen interior del reactor. Con la *primera dispersión* quiere decirse en este contexto el primer mezclado intensivo de benceno y mezcla ácida sulfonítrica. Esta tiene lugar, tal como se explicó anteriormente, o bien en una boquilla de mezclado o en un elemento de mezclado estático. Una simple unión de una corriente de benceno y una de mezcla ácida sulfonítrica en una conducción común hacia el reactor sin medidas especiales para el mezclado intensivo de las dos corrientes no es válida tampoco como primera dispersión en el sentido de esta invención.

55 El tiempo de permanencia de la mezcla de reacción, que se compone de compuesto aromático y mezcla ácida sulfonítrica, dentro del espacio de reacción es el **tiempo de reacción**.

Un alto rendimiento espacio-tiempo es ventajoso para la aplicación industrial de un procedimiento, dado que de esta manera pueden construirse equipos de reacción compactos, que se caracterizan por un pequeño volumen de inversión por capacidad. Con respecto al rendimiento espacio-tiempo de la nitración de compuestos aromáticos existe, con respecto al estado de la técnica aún una clara necesidad de mejoras.

5 Ahora, sin embargo altos rendimientos espacio-tiempo en una realización de reacción adiabática de una nitración (en particular con un tiempo de permanencia constante en el reactor) llevan inevitablemente a altas diferencias de temperatura (saltos de temperatura adiabáticos) entre temperatura inicial (la temperatura de los reactantes mezclados antes del comienzo de la reacción, determinada mediante cálculo de la temperatura de mezclado de las corrientes individuales) y temperatura final de reacción (la temperatura después de una conversión de ácido nítrico esencialmente completa); y tal como puede deducirse del estado de la técnica, altas temperaturas finales de reacción llevan a un empeoramiento de la selectividad (véase por ejemplo el documento EP 0 436 443 B1, columna 15, líneas 22 - 25).

10 Un objetivo de la presente invención era por lo tanto proporcionar un procedimiento para la nitración adiabática de compuestos aromáticos en el que se consiguiera un alto rendimiento espacio-tiempo, sin que con ello sufriera la calidad del producto; es decir se obtuvier< nitrobenzono en equipos de reacción compactos con alta selectividad en excelentes rendimientos.

El objetivo se resolvió mediante un procedimiento para la producción de nitrobenzono mediante nitración adiabática de benceno con mezcla ácida sulfonítrica que contiene ácido sulfúrico y ácido nítrico, en el que

15 (i) se introducen benceno y mezcla ácida sulfonítrica o bien

a) separados entre sí
o bien

20 b) juntos, después de haberse puesto ambos en contacto entre sí en un reactor, encontrándose en el caso a) al menos uno de los reactantes benceno o mezcla ácida sulfonítrica, en el caso b) el producto de procedimiento obtenido después de poner en contacto benceno y mezcla ácida sulfonítrica al entrar en el reactor a una presión p1;

(ii) se dsipersan entre sí benceno y mezcla ácida sulfonítrica en el reactor en 1 a 30, preferentemente de 2 a 20, de manera especialmente preferente de 6 a 15 elementos de dispersión dispuestos uno tras otro;

25 (iii) se somete el producto de reacción después de abandonar el reactor a una separación de fases en un aparato de separación de fases, en cuya fase de gas reina la presión p2;
en el que

(iv) la diferencia de presión p1 - p2 asciende a de 1,5 MPa a 2,5 MPa (de 15 bar a 25 bar), preferentemente de 2 MPa a 2,5 MPa (de 20 bar a 25 bar).

30 Mediante este modo de proceder se permite la producción de grandes cantidades de nitrobenzono en reactores compactos con excelentes rendimientos y selectividades.

Los reactantes benceno y mezcla ácida sulfonítrica se introducen en el reactor o bien a) separados entre sí a través de distintas conducciones, o bien, preferentemente, b) después de ponerse en contacto entre sí, es decir a través de una conducción común. En la forma de realización b) no tiene lugar, durante este primer contacto de benceno y mezcla ácida sulfonítrica en una conducción común, ningún mezclado *intensivo* de las dos corrientes.

35 La presión p1 al entrar en el reactor se mide preferentemente en una de las conducciones respectivas (benceno o mezcla ácida sulfonítrica o conducción común para ambos) hacia el reactor.

Los reactores de acuerdo con la invención son preferentemente reactores de tanque agitado, de bucle o tubulares. Estos pueden conectarse en serie o en paralelo. También son concebibles combinaciones de distintos tipos de reactor. Los reactores tubulares pueden estar contruidos de forma cilíndrica o de forma cónica.

40 Los elementos de dispersión de acuerdo con la invención son preferentemente pisos perforados y chapas perforadas.

A continuación del reactor de nitración se suministra preferentemente el producto de reacción líquido, bruto, a un aparato de separación de fases, en el que se forman dos fases líquidas, denominándose una como nitrobenzono bruto (nitrobenzono e impurezas) y la otra como ácido de escape (esencialmente agua y ácido sulfúrico).

45 Nitrobenzono bruto y ácido de escape se tratan, tal como se describe aún con mayor detalle más adelante. Simultáneamente con la formación de las dos fases líquidas se escapan en el aparato de separación de fases gases de la fase líquida, de modo que el aparato de separación de fases presenta también una tercera fase gaseosa.

50 La fase de gas del aparato de separación de fases contiene esencialmente óxidos nítricos así como vapor de agua y vapor de benceno. Estos gases se suministran en general a un sistema de gas de escape. La presión p2 se mide en esta fase de gas.

A continuación se explica en detalle la invención.

De acuerdo con la invención se nitra benceno con *mezcla ácida sulfonítrica*. La mezcla ácida sulfonítrica utilizada contiene preferentemente entre el 64 % en masa y el 71 % en masa de ácido sulfúrico y entre el 2 % en masa y el 8 % en masa de ácido nítrico; de manera especialmente preferente entre el 66 % en masa y el 69 % en masa de ácido

5 sulfúrico y entre el 3 % en masa y el 5 % en masa de ácido nítrico, representando el resto hasta el 100 % en masa preferentemente en cada caso de agua y refiriéndose los datos de porcentaje en masa a la masa total del mezcla ácida sulfonítrica. La concentración del ácido sulfúrico utilizado se encuentra preferentemente entre el 65 % en masa y el 80 % en masa, la del ácido nítrico preferentemente entre el 62 % en masa y el 70 % en masa; en cada caso con respecto a la masa total del ácido respectivo.

10 En el procedimiento de acuerdo con la invención pueden introducirse benceno y mezcla ácida sulfonítrica separados entre sí en el reactor de nitración. Se prefiere sin embargo dosificar benceno previamente en la mezcla ácida sulfonítrica y conducir ambos reactantes juntos en el reactor. La relación de cantidades de corriente de mezcla ácida sulfonítrica (en masa añadida por hora de mezcla ácida sulfonítrica) con respecto a la corriente de benceno (en masa añadida por hora de benceno) se denomina también como relación de fases y se encuentra preferentemente entre 12 : 1 y 30 : 1, de manera especialmente preferente entre 12 : 1 y 18 : 1.

En el caso de la dosificación conjunta de benceno y mezcla ácida sulfonítrica en el reactor se mide la presión p_1 preferentemente en la conducción común hacia el reactor, en concreto preferentemente en un punto inmediatamente antes del reactor.

15 Como alternativa puede medirse también una presión p_{1a} en la conducción para la mezcla ácida sulfonítrica, antes de que la corriente de benceno se reúna con la corriente de mezcla ácida sulfonítrica. La presión allí existente p_{1a} es idéntica a la presión p_1 al entrar en el reactor, siempre que mediante el tipo de la dosificación de benceno en la corriente de mezcla ácida sulfonítrica no resulte ninguna pérdida de presión para la corriente de mezcla ácida sulfonítrica. Este es el caso por ejemplo entonces cuando se introduce benceno con una lanza de este tipo o una
20 boquilla de mezclado en la corriente de mezcla ácida sulfonítrica, que adopta preferentemente sólo un pequeño porcentaje (preferentemente inferior al 10 %) de la superficie de sección transversal de la conducción de mezcla ácida sulfonítrica. La presión en la conducción de benceno (p_{1b}) antes de la lanza o boquilla de mezclado es preferentemente mayor que la presión p_{1a} en la conducción de mezcla ácida sulfonítrica de manera especialmente preferente de 0,05 MPa a 1 MPa (de 0,5 bar a 10 bar) mayor.

25 Si mediante el tipo de dosificación de benceno en la corriente de mezcla ácida sulfonítrica resulta una pérdida de presión significativa en la corriente de mezcla ácida sulfonítrica, entonces es preferente medir la presión p_1 en la conducción común.

30 Con la introducción separada de benceno y mezcla ácida sulfonítrica en el reactor se prefiere en el sentido de esta invención, medir la presión p_1 en la conducción para el mezcla ácida sulfonítrica, preferentemente en concreto inmediatamente antes del reactor, debido a que esto, a consecuencia de la alta relación de fases debida al modo de proceder adiabático, es más significativo de lo que sería una medición en la conducción para la corriente de benceno.

35 Independientemente de la realización precisa de la introducción de benceno y mezcla ácida sulfonítrica (separados o juntos, con o sin boquilla de mezclado), la posición de los puntos de medición relevantes para la determinación de la presión p_1 puede seleccionarse de modo que pueda determinarse correctamente la presión a la que se encuentra la corriente de materia en cuestión (es decir, por ejemplo el producto de procedimiento obtenido mediante la puesta en contacto de benceno y mezcla ácida sulfonítrica o, en el caso de la introducción separada, el mezcla ácida sulfonítrica) *al entrar en el reactor*, es decir, que entre el punto de medición y el punto en el que entra la corriente de materia relevante en el reactor, o bien no existe ninguna pérdida de presión significativa o la pérdida de presión es conocida y puede tenerse en cuenta mediante cálculo.

La medición de presión tiene lugar en el procedimiento de acuerdo con la invención con dispositivos conocidos por el experto, preferentemente con convertidores de medición de presión digitales con un manómetro de membrana como sensor de parámetros de medición.

45 En el procedimiento de acuerdo con la invención, la diferencia de presión entre p_1 y la presión en la fase de gas del aparato de separación de fases, p_2 , asciende a de 1,5 MPa a 2,5 MPa (de 15 bar a 25 bar), preferentemente de 2,0 MPa a 2,5 MPa (de 20 bar a 25 bar) y por lo tanto es mayor de lo que es habitual hasta el momento en el estado de la técnica.

50 De acuerdo con la invención la nitración en el reactor tiene lugar en condiciones adiabáticas, es decir no se adopta ninguna medida técnica, para suministrar calor a la mezcla de reacción o evacuar calor de la mezcla de reacción. Una característica importante de la nitración adiabática de hidrocarburos aromáticos es que la temperatura de la mezcla de reacción es proporcional con respecto al avance de la reacción, es decir, aumenta proporcionalmente a la conversión de ácido nítrico. De esta manera se determina una diferencia de temperatura entre la temperatura de los reactantes mezclados compuesto aromático y mezcla ácida sulfonítrica antes del comienzo de la reacción (que se determina mediante cálculos termodinámicos conocidos por el experto y se denomina a continuación **temperatura inicial**) y se obtiene la temperatura de la mezcla de reacción después de una conversión de ácido nítrico de al menos el 99 % (denominada a continuación como **temperatura final de reacción**). El experto sabe que la magnitud denominada en este caso como temperatura inicial se calcula en general de manera ventajosa como temperatura de
55 mezclado de las corrientes de mezcla ácida sulfonítrica y de benceno y se mide la magnitud denominada en este

caso como temperatura final de reacción preferentemente en la alimentación del aparato de separación de fases. La diferencia entre temperatura inicial y temperatura final de reacción (diferencia de temperatura adiabática, denominada a continuación también como $\Delta T_{\text{adiabática}}$) depende del tipo del hidrocarburo nitrado y de la relación de cantidades en la que se utilizan la mezcla ácida sulfonítrica y el hidrocarburo aromático. Una baja relación de cantidades de mezcla ácida sulfonítrica e hidrocarburo aromático (denominada relación de fases) da como resultado una alta diferencia de temperatura adiabática y tiene la ventaja de que se hace reaccionar una alta cantidad del hidrocarburo aromático por unidad de tiempo.

En condiciones por lo demás iguales, un valor superior para $\Delta T_{\text{adiabática}}$ indica una conversión más completa. En el procedimiento de acuerdo con la invención, los valores para $\Delta T_{\text{adiabática}}$ se encuentran preferentemente entre 25 K y 60 K, de manera especialmente preferente entre 30 K y 45 K. A pesar de la alta diferencia de temperatura adiabática se consiguen en el procedimiento de acuerdo con la invención selectividades muy adecuadas, lo que no era de esperar de acuerdo con el estado de la técnica.

Las temperaturas finales de reacción en el reactor se encuentran preferentemente entre 120 °C y 160 °C, de manera especialmente preferente entre 130 y 140 °C.

Para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención se utiliza preferentemente un reactor tubular en el que están distribuidos varios elementos de dispersión a lo largo de la longitud del reactor tubular, que garantizan un mezclado intensivo y una redispersión de benceno, ácido nítrico y ácido sulfúrico y agua. Un reactor de este tipo, así como la forma de elementos de dispersión utilizables están descritos por ejemplo en el documento EP 0 708 076 B1 (figura 2) y el documento EP 1 291 078 A2 (figura 1).

Es muy especialmente preferida una estructura para el reactor tubular tal como se describe en el documento EP 1 291 078 A2 (figura 1, párrafos [0012] - [0013]). En el documento EP 1 291 078 A2 se utilizan de 3 a 11 elementos de dispersión de tantalio (de manera correspondiente de 4 a 12 cámaras; véase el párrafo [0012]), que generan en cada caso de 0,05 MPa a 0,4 MPa (de 0,5 bar a 4 bar) de pérdida de presión y para un caudal másico de 1 t/h presentan en cada caso de 10 a 25 aberturas. En el caso de las aberturas puede tratarse de ranuras, orificios o taladros. En el presente procedimiento de acuerdo con la invención pueden realizarse así mismo estos parámetros, para evitar una coalescencia de las fases y mantener bajo el diámetro de las gotas orgánicas en la fase de ácido. En el documento EP 1 291 078 A2, los elementos de dispersión están diseñados de modo que el diámetro de gota medio sea menor que 200 μm , de manera especialmente preferente menor que 120 μm y, tal como puede calcular el experto a partir de los ejemplos, en el reactor a partir de un acero esmaltado, se consigue una presión de hasta 1 MPa (10 bar). En el presente procedimiento de acuerdo con la invención, en el caso del uso de una estructura de reactor equivalente a la del documento EP 1 291 078 A2, el elemento de dispersión ha de diseñarse de modo que la presión absoluta antes del reactor ascienda al menos a 1,5 MPa (15 bar), siempre que la presión absoluta en la fase de gas del aparato de separación de fases sea menor o igual a 0,1 MPa (1,0 bar).

Preferentemente, los elementos de dispersión en la dirección de flujo de los reactantes presentan pérdidas de presión decrecientes. De manera especialmente preferente el segundo elemento de dispersión y cada elemento de dispersión adicional, en la dirección de flujo de los reactantes, presentan como máximo el 80 % de la pérdida de presión del elemento de dispersión precedente respectivo.

Para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención se utilizan reactores cuya presión de funcionamiento absoluta permitida asciende al menos a 1,8 MPa (18 bar), de manera especialmente preferente al menos 2,1 MPa (21 bar). Estos reactores pueden estar fabricados por ejemplo de aceros altamente aleados. Las resistencias de aceros finos adecuados se dan en las condiciones de nitración en particular porque el ácido nítrico utilizado para la nitración actúa de manera pasivante. Estos reactores pueden estar fabricados también de acero esmaltado. Así mismo es posible una combinación de aceros altamente aleados y esmaltados.

Al atravesarse los elementos de dispersión disminuye la presión del líquido dentro del reactor. De esta manera resulta una forma de realización adicional para la estructura del reactor: así, la parte anterior puede diseñarse para una alta función de funcionamiento permitida y la parte, en la que la presión es claramente menor, puede diseñarse para una presión de funcionamiento permitida menor.

Dado que el esmalte de acero es un material más económico en comparación con aceros altamente aleados, el uso de segmentos de tubo de esmalte de acero para la estructura completa del reactor tubular preferentemente, dado que esta forma de realización se dirige especialmente al objetivo de conseguir costes de inversión demasiado bajos. Para poder realizar en un reactor de acero esmaltado presiones de funcionamiento absolutas de más de 1,5 MPa (15 bar), puede ser necesario exigir requisitos especiales en cuanto a la calidad de la fabricación de los segmentos de tubo esmaltados que van a usarse. De este modo, por ejemplo ha de prestarse atención a la perpendicularidad entre reborde y tubo. También puede ser necesario poner requisitos especiales en cuanto a la cara de la brida esmaltada, en particular eliminar cuidadosamente irregularidades. Mediante rectificación o pulido de la cara de la brida esmaltada puede crearse una superficie de apoyo óptima para las juntas. Adicionalmente puede conseguirse mediante un atornillado adecuado de las bridas una presión superficial uniforme. Para obtener la presión permitida necesaria, pueden seleccionarse también juntas adecuadas, que cubren preferentemente la mayor parte de la cara de la brida y que opcionalmente pueden centrarse por medio de un bandaje entre las caras de la brida. También

puede recurrirse a juntas que se reforzaron sobre las superficies y los cantos exteriores, por ejemplo mediante tejido de fibra de vidrio sobre las superficies o anillos de apoyo en los cantos exteriores.

Después de atravesarse el reactor de nitración se suministra el producto de reacción líquido, bruto, a un aparato de separación de fases. Como aparato de separación de fases pueden utilizarse todas las formas de realización conocidas por el experto. Preferentemente la separación se lleva a cabo en un separador por gravedad. Las fases líquidas obtenidas en el aparato de separación de fases, nitrobenzono bruto y ácido de escape, se procesan preferentemente tal como sigue:

El ácido de escape se suministra habitualmente a un evaporador instantáneo (también evaporador flash), en el que con la descompresión del ácido de escape hacia una zona de presión reducida se evapora agua y de este modo se enfría el ácido de escape y se concentra. En un modo de proceder adiabático de la nitración de benceno con mezcla ácida sulfonítrica resulta la ventaja de que el calor de reacción de la reacción exotérmica se usa para calentar el ácido de escape tan intensamente que en el evaporador instantáneo pueda ajustarse al mismo tiempo de nuevo la concentración y la temperatura que presentaba el ácido sulfúrico antes de añadirse ácido nítrico y benceno.

El nitrobenzono bruto obtenido en el aparato de separación de fases presenta como impurezas también ácido sulfúrico, agua, benceno así como nitrofenoles y dinitrobenzono, que se separan mediante procedimientos de procesamiento adecuados tales como por ejemplo etapas de lavado y de destilación. Una posible forma de realización de este procesamiento se describe en el documento EP 1 816 117 A1 (párrafo [0006]). En cambio, son posibles también otras formas de realización.

Los gases formados en el aparato de separación de fases se suministran preferentemente a un sistema de gas de escape.

Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención puede conseguirse un rendimiento espacio-tiempo de preferentemente más de 7,0 t de nitrobenzono por metro cúbico de volumen del espacio de reacción y horas *con contenidos en productos secundarios muy bajos*. El bajo contenido en productos secundarios a pesar de, debido a los altos rendimientos espacio-tiempo, grandes diferencias de temperatura adiabáticas se hace posible mediante el empleo de una alta presión antes del reactor, que se encuentra de 1,5 MPa a 2,5 MPa (de 15 bar a 25 bar) por encima de la presión en la fase de gas del aparato de separación de fases.

El procedimiento de acuerdo con la invención se describió anteriormente en el ejemplo de nitrobenzono. El experto puede ampliar la invención sin embargo también fácilmente a la producción de otros compuestos nitroaromáticos; por ejemplo a la producción de dinitrotolueno mediante nitración de tolueno.

Ejemplos

Ejemplo 1 a 3 (no de acuerdo con la invención), Ejemplo 4 (de acuerdo con la invención)

Los siguientes Ejemplos se llevaron a cabo en las siguientes condiciones:

Todos los ensayos se llevaron a cabo en un reactor tubular con un volumen interior de 455 ml de acero esmaltado. El reactor tubular se montó en vertical y se alimentó desde abajo. El reactor tubular presentaba 10 elementos de dispersión de tántalo, que presentaban pérdidas de presión decrecientes hacia arriba. Antes del reactor tubular se midió con un manómetro de membrana la presión reinante en la mezcla ácida sulfonítrica (pla), antes de introducirse benceno en la mezcla ácida sulfonítrica por medio de una lanza con poca pérdida de presión e introducirse la corriente resultante en el reactor. La p1a, en la presente estructura de ensayo, puede igualarse con la presión p1 del producto de procedimiento obtenido mediante la puesta en contacto de benceno y mezcla ácida sulfonítrica al entrar en el reactor. El ácido sulfúrico tenía siempre una concentración del 71 % en masa y el ácido nítrico tenía siempre una concentración del 69,2 % en masa. La mezcla ácida sulfonítrica tenía siempre una temperatura de 96 °C y el benceno se calentó previamente y tenía siempre una temperatura de 80 °C. La pureza del benceno ascendió siempre a más del 99 % en masa. Después de atravesar el reactor se introdujo el producto de reacción bruto en un aparato de separación de fases estático que funciona sin presión.

Las cantidades de benceno expuestas en la tabla 1 se hicieron reaccionar con la mezcla de las cantidades indicadas de ácido nítrico y ácido sulfúrico. El exceso de benceno ascendió, con respecto al producto nitrobenzono en cada caso al 6 % en masa.

Al final del reactor tubular se midió la temperatura final adiabática y por medio de la temperatura mixta de las corrientes de mezcla ácida sulfonítrica y de benceno se calculó la diferencia de temperatura adiabática $\Delta T_{\text{adiabática}}$. El nitrobenzono separado del ácido en el aparato de separación de fases se analizó con respecto a su contenido en dinitrobenzono y nitrofenoles. Del grupo de los nitrofenoles puede reconocerse por separado ácido pícrico. En todos los ensayos se hizo reaccionar el ácido nítrico utilizado por completo (> 99,99 % según análisis de cromatografía de iones del ácido de escape en nitrato). En el Ejemplo 4 de acuerdo con la invención pudo conseguirse, con una diferencia de presión de 1,58 MPa (15,8 bar), un rendimiento espacio-tiempo de más de 7,0 t_{Nitrobenzono}/(m³_{Espacio de}

ES 2 524 397 T3

reacción · h) y a pesar de la alta diferencia de temperatura adiabática pudieron conseguirse los menores contenidos en productos secundarios.

Tabla 1: Parámetros y resultados de los Ejemplos 1 a 4.

Ejemplo:	1	2	3	4
Rendimiento espacio-tiempo [$t_{\text{Nitrobenceno}} / (\text{m}^3 \text{Espacio de reacción} \cdot \text{h})$]	5,5	6,2	6,4	7,2
Corriente de HNO ₃ [g/h]	1864	2089	2169	2410
Corriente de H ₂ SO ₄ [g/h]	30000	34000	34000	38000
Corriente de benceno [g/h]	1760	1970	2050	2275
Presión absoluta al entrar en el reactor (p1) [MPa]	1,07	1,34	1,3,6	1,6,8
Presión absoluta en la fase de gas del aparato de separación de fases (p2) [bar]	1,0	1,0	1,0	1,0
Diferencia de presión p1 -p2 [MPa]	0,97	1,24	1,26	1,58
$\Delta T_{\text{adiabática}}$ [K]	42,3	41,7	44,4	44,1
Conversión de ácido nítrico [%]	> 99,99	> 99,99	> 99,99	> 99,99
Contenido en dinitrobenceno [ppm en masa]	293	211	213	176
Contenido en nitrofenoles (suma) [ppm en masa]	2153	2169	2055	1973
Contenido en ácido pícrico [ppm en masa]	171	136	122	89

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de nitrobenzono mediante nitración adiabática de benceno con mezcla ácida sulfonítrica que contiene ácido sulfúrico y ácido nítrico, en el que

(i) se introducen benceno y mezcla ácida sulfonítrica

- 5 a) separados entre sí o
b) juntos, después de haberse puesto ambos en contacto entre sí, en un reactor, encontrándose en el caso a) al menos uno de los reactantes benceno o mezcla ácida sulfonítrica, en el caso b) el producto de procedimiento obtenido después de poner en contacto benceno y mezcla ácida sulfonítrica al entrar en el reactor a una presión p1;

10 (ii) se dispersan entre sí benceno y mezcla ácida sulfonítrica en el reactor en 1 a 30 elementos de dispersión dispuestos uno tras otro;

(iii) se somete el producto de reacción después de abandonar el reactor a una separación de fases en un aparato de separación de fases, en cuya fase de gas reina la presión p2;

caracterizado porque

15 (iv) la diferencia de presión p1 - p2 asciende a de 1,5 MPa a 2,5 MPa (15 bar a 25 bar).

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la diferencia de temperatura adiabática entre la temperatura en el reactor después de una conversión de al menos el 99 % de ácido nítrico y la temperatura de los reactantes mezclados benceno y mezcla ácida sulfonítrica antes del comienzo de la reacción se encuentra entre 25 K y 60 K.

20 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se utilizan de 2 a 20 elementos de dispersión.

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que cada elemento de dispersión presenta una pérdida de presión y las pérdidas de presión de los elementos de dispersión disminuyen en la dirección de flujo de los reactantes.

25 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el segundo elemento de dispersión en la dirección de flujo de los reactantes y cada elemento de dispersión adicional presentan como máximo el 80 % de la pérdida de presión del elemento de dispersión respectivamente precedente.