

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 608 778**

51 Int. Cl.:

**C07C 209/84** (2006.01)

**C07C 211/46** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.10.2013 PCT/EP2013/071197**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.04.2014 WO14057053**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.10.2013 E 13774667 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.09.2016 EP 2906528**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de anilina pura**

30 Prioridad:

**11.10.2012 EP 12188191**

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

**17.04.2017**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**VANDEWALLE, KOENRAAD;  
VERCRUYSSSE, KAREN;  
DENISSEN, LEO;  
DEBERDT, FILIP;  
DE WINNE, HENDRIK;  
VAN DE VOORDE, BART;  
REISER, MICHAEL y  
NETO, SAMUEL**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 608 778 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 obtención de anilina pura

5 La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de anilina pura por hidrogenación catalítica de nitrobenzeno y procesamiento adicional de la mezcla de reacción obtenida de este modo.

10 La anilina se obtiene principalmente a escala industrial a partir de nitrobenzeno por hidrogenación catalítica. La hidrogenación heterogéneamente catalítica puede realizarse en la fase líquida o en la gaseosa. Se revelan hidrogenaciones en fase gaseosa en lecho fijo en los documentos US 4740621 o EP 748790. Se revela una hidrogenación en fase gaseosa en lecho fluidizado en el documento US 3.136.818, la hidrogenación de nitrobenzeno en la fase líquida, por ejemplo, en los documentos US 4.415.754 o US 3.270.057.

15 La descarga de reacción de la hidrogenación heterogéneamente catalítica en la fase líquida o en la gaseosa contiene anilina, hidrógeno, agua así como subproductos, por ejemplo, fenoles y nitrofenoles, según la guía de proceso también trazas de nitrobenzeno sin reaccionar.

20 En el caso de la hidrogenación en fase gaseosa, se lleva a cabo una condensación parcial en uno o varios pasos de la descarga de reacción con o sin integración de calor.

A esto sigue una separación gas/líquido con condensación de más del 95 % de agua de reacción y anilina y la separación de la fase gaseosa rica en hidrógeno.

25 La fase líquida obtenida con ello se suministra a una separación líquido/líquido de uno o varios pasos obteniendo anilina bruta como fase orgánica, que a continuación se suministra a una purificación previa por destilación para la separación parcial o completa del agua obtenida con esto a través de la corriente de cabeza de una primera columna de destilación de la que se obtiene una corriente de fondo que se suministra a una destilación por purificación en una columna de purificación de la que se extrae anilina pura a través de la cabeza así como una corriente de fondo que, además de anilina, contiene compuestos con un elevado punto de ebullición, que se descarga y suministra a una calcinación. Para ello, esta corriente de descarga debe ser transportable a través de tuberías.

30 Se pretende accionar el anterior procedimiento, especialmente incluso la última etapa de procedimiento, la separación por destilación en la columna de purificación, de tal manera que las pérdidas en el producto de valor anilina sean lo más bajas posible.

35 Sin embargo, resulta problemático que se empeore la transportabilidad de la corriente de descarga desde la columna de purificación con el aumento del empobrecimiento de anilina hasta el bloqueo completo de las tuberías debido a la solidificación de los componentes de elevado punto de ebullición. Por eso, en plantas industriales, hasta el momento, se descarga un porcentaje de aproximadamente el 1 % con respecto al peso de la corriente de alimentación respecto a la columna de purificación como corriente de fondo de la misma. Esta columna de fondo contiene entonces aproximadamente el 60 % en peso de anilina, el resto compuestos con un elevado punto de ebullición en comparación con la anilina, y presenta un punto de solidificación de aproximadamente 90 °C, de manera que se mantiene fluida con un acompañamiento térmico correspondientemente diseñado y, por lo tanto, es transportable por las tuberías para la calcinación. La instalación de un tal acompañamiento térmico, conformado especialmente como doble revestimiento o como conducto de acompañamiento térmico, es siempre considerablemente más caro que tuberías aisladas y no aisladas especialmente para grandes distancias que hay que superar. Aparte de esto, existe el riesgo además del bloqueo de las tuberías en el caso de que falle el acompañamiento térmico.

45 El documento JP 2005 350388 A describe un procedimiento para la preparación de anilina por hidrogenación catalítica de nitrobenzeno y el procesamiento adicional de la mezcla de reacción obtenida de este modo, debiendo limitarse las pérdidas de anilina por la adición de componentes de elevado punto de ebullición.

El documento no describe la adición de metanol a la corriente de fondo desde la columna de purificación de anilina.

55 Por el contrario, era el objetivo de la invención poner a disposición un procedimiento sencillo, fiable y económico mediante el cual puedan limitarse las pérdidas del producto de valor anilina a través de la corriente de descarga desde la columna de purificación.

60 Este objetivo se resuelve por un procedimiento para la obtención de anilina pura con las siguientes etapas de procedimiento

- hidrogenación catalítica de nitrobenzeno,
- opcionalmente, condensación parcial de la mezcla de reacción de la hidrogenación catalítica en uno o varios pasos,

- separación de la mezcla de reacción obtenida tras la hidrogenación catalítica o la condensación parcial realizada opcionalmente en una fase gaseosa que contiene hidrógeno y una fase líquida y
- 5 - separación de fases líquido/líquido de la fase líquida obtenida con esto, obteniendo una fase acuosa que se suministra a un procesamiento adicional o se descarga, así como de anilina bruta como fase orgánica, conteniendo la anilina bruta del 90-95 % en peso de anilina, del 4-9 % de agua y el resto compuestos con un elevado punto de ebullición en comparación con la anilina, en cada caso con respecto al peso total de la anilina bruta, y ascendiendo la suma de los componentes de la anilina bruta al 100 % en peso,
- 10 - purificación previa por destilación de la anilina bruta por separación parcial o completa del agua a través de la corriente de cabeza de una primera columna de destilación obteniendo una corriente de fondo que se suministra como corriente de alimentación
- 15 - a una columna de purificación de la que se extrae a través de la cabeza una corriente de anilina pura que contiene al menos el 99,9 % en peso de anilina con respecto al peso total de la corriente de anilina pura, así como una corriente de fondo que contiene compuestos con un elevado punto de ebullición y que se suministra a una calcinación,
- 20 caracterizado por que el porcentaje en peso de la corriente de descarga desde la columna de purificación se limita a un máximo del 0,8 % con respecto al peso de la corriente de alimentación, y se garantiza que la corriente de descarga puede bombearse con el correspondiente acompañamiento térmico de los conductos previstos para ello que garantizan que la temperatura de la corriente transportada en estos es de 45 °C o mayor, al añadirse a la corriente de fondo metanol técnico, etanol, propanol, acetona o mezclas de los mismos en un porcentaje en peso del 5-30 % con respecto al peso de la corriente de fondo.
- 25 La anilina bruta puede producirse de manera adicional directamente con la condensación parcial de la mezcla de reacción de la hidrogenación catalítica en uno o varios del uno o varios pasos de la condensación parcial.
- 30 Preferentemente, a la corriente de fondo se añade metanol, etanol, propanol, acetona o mezclas de los mismos en un porcentaje en peso del 10 al 30 % con respecto al peso de la corriente de fondo.
- En una forma de realización preferente, la invención comprende un procedimiento para la obtención de anilina pura con las siguientes etapas de procedimiento
- 35 - hidrogenación catalítica de nitrobenzeno,
- condensación de la mezcla de reacción de la hidrogenación catalítica,
- 40 - separación de fases líquido/líquido del condensado formado con esto, obteniendo una fase acuosa que se suministra a un procesamiento adicional o se descarga, así como de anilina bruta como fase orgánica, conteniendo la anilina bruta del 90-95 % en peso de anilina, del 4-9 % de agua y el resto compuestos con un elevado punto de ebullición en comparación con la anilina, en cada caso con respecto al peso total de la anilina bruta, y ascendiendo la suma de los componentes de la anilina bruta al 100 % en peso,
- 45 - purificación previa por destilación de la anilina bruta por separación parcial o completa del agua a través de la corriente de cabeza de una primera columna de destilación obteniendo una corriente de fondo que se suministra como corriente de alimentación
- 50 - a una columna de purificación de la que se extrae a través de la cabeza una corriente de anilina pura que contiene al menos el 99,9 % en peso de anilina con respecto al peso total de la corriente de anilina pura, así como una corriente de fondo que contiene compuestos con un elevado punto de ebullición y que se suministra a una calcinación,
- 55 caracterizado por que el porcentaje en peso de la corriente de fondo desde la columna de purificación se limita a un máximo del 0,8 % con respecto al peso de la corriente de alimentación, y por que se garantiza que la misma no contienen ningún porcentaje sólido y, por lo tanto, puede bombearse con el correspondiente acompañamiento térmico de los conductos previstos para ello al añadirse a la corriente de fondo metanol técnico en un porcentaje en peso del 15-30 % con respecto al peso de la corriente de fondo.
- 60 Se ha descubierto que, de manera sencilla, es posible seguir reduciendo la pérdida de producto de valor anilina a través de la corriente de fondo desde la columna de purificación y, simultáneamente, garantizar la bombeabilidad de la misma al añadir a la misma metanol, etanol, propanol, acetona o mezclas de los mismos.
- 65 En la presente, como corriente de anilina bruta se entiende una corriente que contiene del 90 al 95 % en peso de anilina, del 4 al 9 % de agua y el resto compuestos con un elevado punto de ebullición en comparación con la anilina, en cada caso con respecto al peso total de la anilina bruta, y dando como resultado la suma de los componentes de la

## ES 2 608 778 T3

anilina bruta el 100 % en peso, o también una corriente que contiene del 93 al 94 % en peso de anilina, del 5 al 6 % de agua y el resto compuestos con un elevado punto de ebullición en comparación con la anilina.

5 En la presente, como corriente de anilina pura se entiende una corriente que contiene al menos el 99,7 % en peso de anilina o incluso al menos el 99,9 % en peso de anilina, el resto impurezas.

En la presente, como metanol técnico se entiende una corriente que contiene al menos el 95 % en peso de metanol o incluso al menos el 99 % en peso de metanol, el resto impurezas.

10 Por la adición de metanol, etanol, propanol, acetona o mezclas de los mismos en un porcentaje en peso en el intervalo del 5-30 % con respecto al peso de la corriente de fondo, puede empobrecerse la misma del producto de valor anilina y, por consiguiente, seguir siendo bombeable. Para ello, está previsto un acompañamiento térmico para los conductos que llevan la corriente de descarga desde la columna de purificación, que se accionan de tal manera que la temperatura de la corriente transportada en estos es de 45 °C o mayor.

15 Preferentemente, a la corriente de fondo se añade metanol técnico en un porcentaje en peso del 20-25 % con respecto al peso de la corriente de fondo.

20 Preferentemente, el acompañamiento térmico de la forma se diseña de manera que la corriente de descarga que se transporta en los conductos acompañados térmicamente presenta una temperatura de 60 °C o superior y si fue siendo bombeable.

25 Preferentemente, el metanol técnico se suministra a una sobrepresión de 15-20 bar; esto resulta ventajoso, puesto que la calcinación tiene lugar normalmente a sobrepresión y, por lo tanto, deben suministrarse a corrientes que van a quemarse a presión elevada relativamente a la presión del quemador.

30 El procedimiento de acuerdo con la invención permite ajustar el punto de funcionamiento de la columna de anilina pura de manera que el porcentaje en peso de la corriente de fondo que se descarga de la columna de purificación con respecto al peso de la corriente de alimentación a la misma puede reducirse de actualmente de manera aproximada el 1 % a como máximo el 0,8 %, o incluso a como máximo el 0,7 % y, a este respecto, está garantizado simultáneamente que la corriente de fondo sigue siendo bombeable.

35 Con un porcentaje del 1 % de la corriente de descarga con respecto a la corriente de alimentación, la corriente de descarga contiene aun aproximadamente el 60 % en peso de anilina, el resto compuestos con un elevado punto de ebullición en comparación con la anilina.

40 De acuerdo con la invención, el porcentaje en peso de la corriente de fondo desde la columna de purificación se limita a la misma al 0,8 % de la corriente de alimentación. Entonces, la misma contiene aun aproximadamente el 40 % en peso de anilina, el resto compuestos con un elevado punto de ebullición.

Por la limitación de la corriente de fondo a un máximo del 0,8 % de la corriente de alimentación según el procedimiento de acuerdo con la invención en comparación con el 1 % según el estado de la técnica se consigue una producción de, por ejemplo, 1 000 000 t un ahorro de 2000 t de anilina al año.

45 La invención se explica a continuación mediante un ejemplo de realización:

50 la descarga de fondo sólida a temperatura ambiente de una columna de destilación de anilina pura industrial correspondiente al documento US 3.136.818 se homogeneizó a 90 °C y se llenó en un recipiente a presión de vidrio de 200 ml.

A continuación se dosificó en las temperaturas definidas posteriormente enumeradas hasta el 99,8 % de metanol (metanol técnico) hasta que se disolvieron todos los porcentajes de sólido. Las cantidades de metanol necesarias para ello están indicadas en la siguiente tabla:

Temperatura [°C]	% en peso dosificado al 99,8 % de metanol
100	0
90	0
80	4,1
60	15,0
50	22,0
40	34,0

## ES 2 608 778 T3

Los ensayos anteriores demuestran que por la dosificación del 99,8 % de metanol en un porcentaje en peso en el intervalo reclamado de aproximadamente el 5-30 % en peso con respecto al peso de la corriente de fondo, todos los porcentajes de sólido de la misma se disolvieron a una temperatura de más de aproximadamente 45 °C hasta aproximadamente por debajo de 80 °C.

## REIVINDICACIONES

## 1. Procedimiento para la obtención de anilina pura con las siguientes etapas de procedimiento

- 5 - hidrogenación catalítica de nitrobenzeno,  
 - opcionalmente, condensación parcial de la mezcla de reacción de la hidrogenación catalítica en uno o varios pasos,  
 - separación de la mezcla de reacción obtenida tras la hidrogenación catalítica o la condensación parcial realizada opcionalmente en una fase gaseosa que contiene hidrógeno y una fase líquida y
- 10 - separación de fases líquido/líquido de la fase líquida obtenida con esto, obteniendo una fase acuosa que se suministra un procesamiento adicional o se descarga, así como de anilina bruta como fase orgánica, conteniendo la anilina bruta del 90-95 % en peso de anilina, del 4-9 % de agua y el resto compuestos con un elevado punto de ebullición en comparación con la anilina, en cada caso con respecto al peso total de la anilina bruta, y ascendiendo la suma de los componentes de la anilina bruta al 100 % en peso,
- 15 - purificación previa por destilación de la anilina bruta por separación parcial o completa del agua a través de la corriente de cabeza de una primera columna de destilación obteniendo una corriente de fondo que se suministra como corriente de alimentación  
 - a una columna de purificación de la que se extrae a través de la cabeza una corriente de anilina pura que contiene al menos el 99,9 % en peso de anilina con respecto al peso total de la corriente de anilina pura, así como una
- 20 corriente de fondo que contiene compuestos con un elevado punto de ebullición y que se suministra a una calcinación,

**caracterizado por que** el porcentaje en peso de la corriente de fondo desde la columna de purificación se limita a un máximo del 0,8 % con respecto al peso de la corriente de alimentación, y por que se garantiza que la misma puede bombearse con el correspondiente acompañamiento térmico de los conductos previstos para ello que garantiza que la temperatura de la corriente transportada en estos es de 45 °C o mayor, al añadirse a la corriente de fondo metanol, etanol, propanol, acetona o mezclas de los mismos en un porcentaje en peso del 5-30 % con respecto al peso de la corriente de fondo.

- 30 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la anilina bruta se produce de manera adicional directamente con la condensación parcial de la mezcla de reacción de la hidrogenación catalítica en uno o varios del uno o varios pasos de la condensación parcial.

- 35 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** a la corriente de fondo se añade metanol, etanol, propanol, acetona o mezclas de los mismos en un porcentaje en peso del 10 al 30 % con respecto al peso de la corriente de fondo.

- 40 4. Procedimiento para la obtención de anilina pura según la reivindicación 1 con las siguientes etapas de procedimiento

- hidrogenación catalítica de nitrobenzeno,  
 - condensación de la mezcla de reacción de la hidrogenación catalítica,  
 - separación de fases líquido/líquido del condensado formado con esto, obteniendo una fase acuosa que se suministra a un procesamiento adicional o se descarga, así como de anilina bruta como fase orgánica, conteniendo
- 45 la anilina bruta del 90-95 % en peso de anilina, del 4-9 % de agua y el resto compuestos con un elevado punto de ebullición en comparación con la anilina, en cada caso con respecto al peso total de la anilina bruta, y ascendiendo la suma de los componentes de la anilina bruta al 100 % en peso,  
 - purificación previa por destilación de la anilina bruta por separación parcial o completa del agua a través de la corriente de cabeza de una primera columna de destilación obteniendo una corriente de fondo que se suministra
- 50 como corriente de alimentación  
 - a una columna de purificación de la que se extrae a través de la cabeza una corriente de anilina pura que contiene al menos el 99,9 % en peso de anilina con respecto al peso total de la corriente de anilina pura, así como una corriente de fondo que contiene compuestos con un elevado punto de ebullición y que se suministra a una calcinación,

- 55 **caracterizado por que** el porcentaje en peso de la corriente de fondo desde la columna de purificación se limita a un máximo del 0,8 % con respecto al peso de la corriente de alimentación, y por que se garantiza que la misma no contiene ningún porcentaje sólido y, por lo tanto, puede bombearse con el correspondiente acompañamiento térmico de los conductos previstos para ello al añadirse a la corriente de fondo metanol técnico en un porcentaje en peso del 15-30 % con respecto al peso de la corriente de fondo.

- 60 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** el porcentaje en peso de la corriente de fondo desde la columna de purificación se limita a un máximo del 0,7 % de la corriente de alimentación a la misma.

- 65 6. Procedimiento según la reivindicación 4 o 5, **caracterizado por que** a la corriente de fondo se añade metanol técnico en un porcentaje en peso del 20-25 % con respecto al peso de la corriente de fondo.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** el acompañamiento térmico de los conductos previstos para la corriente de fondo desde la columna de purificación garantizan una temperatura del líquido transportado en estos de 60 °C o superior.

5

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 7, **caracterizado por que** el metanol técnico se suministra a la corriente de fondo desde la columna de purificación a una sobrepresión de 15 a 20 bar.