

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



ESTUDIO TECNICO DE LOS PROCESOS PARA
OBTENCION DE ANILINA

T E S I S

Que Para Obtener el Título de
INGENIERO QUIMICO
P r e s e n t a

NAPOLEON RODRIGUEZ DE LA GARZA

1978



Universidad Nacional
Autónoma de México



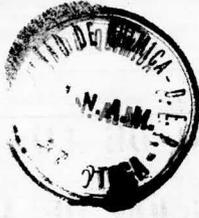
UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS TESIS 1978
ABO M.T. 300 ~~300~~ 17/10 371
FECHA _____
PROC. _____

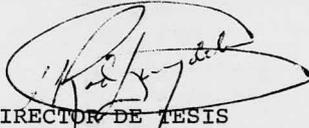


PRESIDENTE PROF. : HECTOR SOBOL ZASLAV
VOCAL " : ANTONIO FRIAS MENDOZA
SECRETARIO " : JORGE MARTINEZ MONTES
1er. SUPLENTE " : JOSE FCO. GUERRA RECASENS
2do. SUPLENTE " : ENRIQUE BRAVO MEDINA

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA
FACULTAD DE QUIMICA U.N.A.M.

NOMBRE DEL SUSTENTANTE

NAPOLEON RODRIGUEZ DE LA GARZA


DIRECTOR DE TESIS

10/30 
ANTONIO FRIAS MENDOZA

A LA MEMORIA DE MI PADRE:

Sr. Guadalupe Rodríguez García.

A MI MADRE:

Sra. Rafaela de la Garza de Rdoríguez
con cariño y respeto.

A MIS HERMANOS:

BLANCA ROSA
AGUSTIN MARTE
MINERVA
FRANCISCO JAVIER
J. GUADALUPE
MA. CRISTINA
YOLANDA MARGARITA
ROBERTO ADOLFO

I N D I C E

- I.- INTRODUCCION
- II.- GENERALIDADES
- III.- PROCESOS EXISTENTES Y DESCRIPCION
- IV.- ANALISIS TECNICO
- V.- INNOVACIONES TECNOLOGICAS
- VI.- ANALISIS DE COSTOS
- VII.- CONCLUSIONES
- VIII.- BIBLIOGRAFIA

CAPITULO I

INTRODUCCION

I N T R O D U C C I O N

La importancia de la anilina, radica en su utilidad como intermedio para la fabricación de colorantes, medicamentos, productos químicos para la vulcanización del caucho, en las espumas de poliuretano, etc.

Cuando se inició la manufactura de anilina a escala industrial, se le destinaba a la fabricación de pinturas sintéticas, actualmente sólo un 15% de la producción es para éste propósito, aproximadamente el 60% es para la manufactura de hules, el 9% para hidroquinina, un 6% para farmacia y plásticos, el resto para usos miscelaneos.

En la República de México actualmente existen 2 plantas-productoras de anilina, una de ellas se encuentra instalada en Altamira Tamaulipas, su razón social es Cyanaquim, S.A. *nov 23*

La otra se encuentra en Mexicali Baja California, ésta fábrica se llama Quimica Orgánica de México.

Según los datos proporcionados en el anuario de la Industria química mexicana, la producción de éstas dos plantas químicas, es suficiente para cubrir la demanda de analina en el país, pero se espera aumentar la producción para los próximos 10 años, ya que el uso de éste producto se va incrementando por la aplicación que se le dá en la manufactura de las espumas de poliuretano.

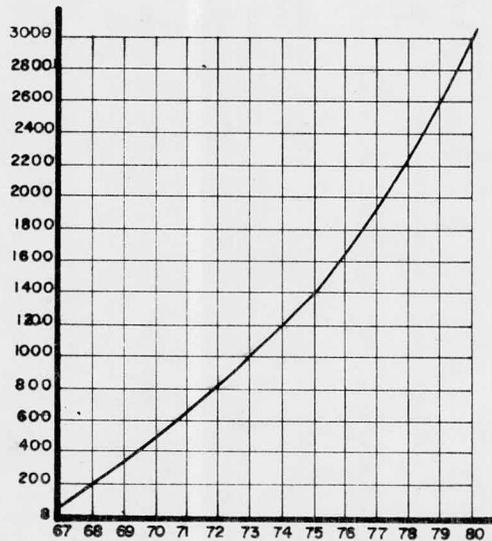
no.

La capacidad instalada que se reporta es la siguiente:

Año	Ton/año
1971	2440
1972	2440
1973	2440
1974	2500
1975	2500
1976	2500
1977	2800

El objetivo de éste trabajo, consiste en un estudio técnico de los diferentes procesos existentes, para la fabricación de anilina, así como su análisis; conocer las condiciones de -- operación de cada uno de ellos, las ventajas y desventajas técnicas que presentan dichos métodos, de acuerdo con la información recopilada de las diferentes publicaciones que han sido -- editadas hasta la fecha; considerando a la anilina como producto principal, sin tomar en consideración el uso de los subproductos que se originan en las reacciones que se efectúan.

CONSUMO APARENTE
TONE / AÑO



CONSUMO APARENTE

VS
AÑO

FACULTAD DE QUIMICA

U.N.A.M.

GRAFICA NUMERO UNO

CONSUMO APARENTE DE ANILINA

RODRIGUEZ DE LA GARZA NAPOLEON

C A P I T U L O I I

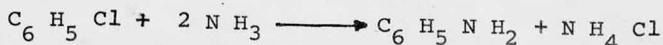
G E N E R A L I D A D E S

GENERALIDADES

a) Datos Históricos

En 1826, Uverderben obtuvo la anilina por destilación - pirólitica del indigo; éste investigador, dió al producto el nombre de Kristallin.

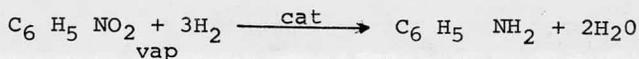
Fritsch en 1840, la preparó por destilación del indigo - con potasa cáustica y al producto de esta reacción le llamó anilina. En éste mismo año, se obtuvo por reducción del nitrobenceno con sulfuro de amonio y se le denominó Bencidam. En 1843 Zinn demostró que todas éstas sustancias eran idénticas; los estudios siguieron y en el año de 1854 Bechamp descubrió el método, que actualmente lleva su nombre, para obtener anilina; donde él utilizó fierro y ácido diluido sobre nitrobenceno. Dicho proceso fue comercializado por Perkins, con lo que se inició la industria de la manufactura de anilina, fabricandose por primera vez en el año de 1857. La reacción que se efectua es la siguiente: $C_6 H_5 NO_2 + 3Fe + 6 HCl \longrightarrow C_6 H_5 NH_2 + 3Fe Cl_2 + 2H_2O$ Posteriormente, se continuó con las investigaciones para fabricar anilina por diferentes métodos y se encontró que también se podía obtener por medio de la amonólisis de clorobenceno de acuerdo con la siguiente ecuación.



La reacción se efectúa a alta presión haciéndose necesario utilizar autoclaves giratorias horizontales de acero forjado. La temperatura a la cual se inicia la reacción es de 180°C y elevándose luego hasta 210°C y requiriendo una agitación constante. Este proceso cuenta con un catalizador activo, el cual es producido por la reacción del óxido cuproso y del cloruro de amonio formado.



Posteriormente, la anilina se obtuvo por medio de la hidrogenación catalítica de nitrobenceno en fase vapor, representándose por la siguiente reacción.



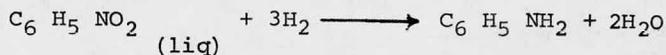
Los procesos actuales, se basan en estos métodos, pero con ciertas modificaciones, como son los procesos usados por: Allied Chemical Corp., el cual parte de nitrobenceno e hidrogeno para obtención de anilina. Esta compañía usa un reactor de lecho empacado y un catalizador de níquel sulfito-alumina. La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



American Cyanamid es otro de los actuales licenciadores que obtienen anilina a partir de nitrobenceno, pero en éste pro

ceso se utiliza una cámara de reducción con lecho fluidizado y un catalizador de cobre, que promueve la reducción del nitroben_ceno en fase vapor.

BASF (BADISCHE ANILIN-UND SODA FABRICK), patentó recientemente un nuevo método, el cual usa un reactor con lecho - fluidizado utilizando nitroben_ceno líquido e hidrógeno gaseoso como materias primas, la reacción que se efectúa es:



hydrocarbon Processing June 1979 & 1977

* Otra compañía que cuenta con patente para la obtención de anilina es la firma LONZA, éste fabricante parte también de mononitroben_ceno e hidrógeno.

Scientific Desing Co. y Halcón Int'. Inc. obtienen la -- anilina por medio de la amonólisis del fenol, en fase vapor, -- con un catalizador apropiado seleccionado y obteniéndose de ésta reacción un magnífico rendimiento. Esta se representa de como se indica a continuación:



Existen algunos métodos electroquímicos, que se han desarollado recientemente a nivel de laboratorio pero que no han - sido llevados a escala industrial.

Estos consisten en una reducción electroquímica del nitrobenzeno en solución acuosa.

La producción de anilina, se ha venido incrementando a grandes pasos, éste aumento ha sido de un 15% anual a partir de 1961, éste se debe a la aplicación que se le da en la industria de las espumas de poliuretano.

b) Propiedades físicas y químicas.

La anilina (fenilamina ó aminobenceno) cuya fórmula es: $C_6H_5NH_2$ y con un peso molecular de 93.12, es un líquido incoloro, oleoso, que toma un color pardo al exponerse a la luz, -- tiene un fuerte olor característico y es tóxica.

La anilina es miscible en todas proporciones en alcohol-etílico, etheretílico y benceno; es soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos.

Cien partes de agua a 25°C disuelven 3.5 partes de anilina y a 80°C se disuelven 6.4 partes.

En la tabla No. 1 se presentan algunas propiedades de la anilina.

TABLA No. 1

Temperatura de ebullición	184.4 °C
Temperatura de fusión	-6.2 °C
Densidad a 15°C	1.0268
Calor específico a 25°C	0.518 cal/g
Calor de vaporización	113.9 cal/g
Calor de combustión	815.0 cal/g
Temperatura de Inflamación	76.0 °C

La anilina es una base muy débil, su constante de disociación aparente a diferentes temperaturas, se muestra en la siguiente tabla.

TABLA No. 2

K	T °C
4.6×10^{-10}	25
7.6×10^{-10}	40
1.7×10^{-9}	60

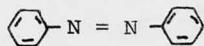
Propiedades químicas especiales:

Oxidación. Las aminas como la anilina, son tan sensibles a la oxidación que con frecuencia se alteran coloreándose con el tiempo, como consecuencia del ataque que sufren por el oxígeno atmosférico, la anilina químicamente pura es un aceite incoloro,

pero en cuanto se pone en contacto con el aire, adquiere un color pardo rojizo más o menos intenso.

Las muestras puras se alteran con más lentitud que las muestras de productos que no son químicamente puros, o sean muestras de grado técnico, ya que éstas han sido coloreadas previamente, pero siempre la preservación del material presenta problema, sin embargo la intensidad de la oxidación con aire no es muy grande, lo cual permite en cualquier momento, recuperar anilina con un buen rendimiento y casi incolora, con sólo destilar el producto obscuro, añadiendo una pequeña cantidad de zinc en polvo ó destilar al vacío en ausencia de zinc.

La anilina es sumamente sensible a la oxidación y se utilizan oxidantes variados, a diferentes condiciones, pueden obtenerse una serie muy extensa de productos de oxidación, por ejemplo:



Azobenceno,



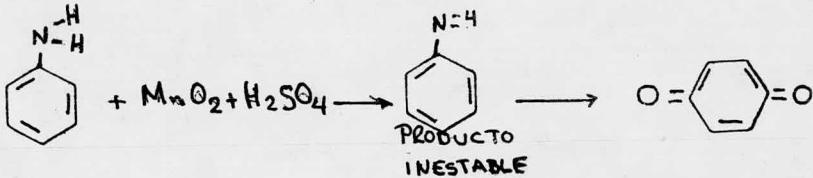
Azoxilibenceno;



Quinona

Negro de anilina, productos intermedios y muchos otros compuestos resultantes de procesos secundarios de condensación.

La mayoría de los productos de reacción, parecen derivar de una sustracción inicial de un átomo de hidrógeno, del grupo amino, formandose un radical libre transitorio, que es muy sensible a ataques posteriores; bien sea en el mismo átomo del nitrógeno por ejemplo:



La anilina se transforma en una serie de derivados sustituidos, por el núcleo y en diversos productos de sustitución en el átomo de nitrógeno.

c) Aplicaciones

La anilina es un producto básico en la industria química se usa ampliamente como acelerador en la vulcanización del caucho, como sustancia inicial para la preparación de colorantes y productos intermedios (colorantes azoicos, negro de anilina etc.), antioxidantes (tiazoles derivados etc.) productos farmacéuticos, en las síntesis de muchas sustancias orgánicas etc.

d) Especificaciones

La anilina se vende en los grados: químicamente pura y -

comercial; se maneja en tambores de 210 Kg., en pipas (20 ton) y en vagones tanque de ferrocarril a granel.

Según el reglamento de embarques debe de considerarse de manejo peligroso (marbete rojo).

Las normas que debe de cumplir el producto son: 99.5% para el grado comercial y 99.9% para el químicamente puro. El color de la anilina pura debe de ser amarillo pálido, con una densidad de 1.0215 a 20°C, su intervalo de destilación es de 0.8°C para el 95% del material y de 2°C para el resto, incluyendo ambos, el verdadero punto de ebullición de 184.4°C.

La anilina debe ser enteramente soluble en ácido clorhídrico, lo cual indica la ausencia de nitrobenzeno e hidrocarburos.

El contenido de cenizas no debe ser mayor de 0.005% y el contenido de agua menos de 0.1%, éstas se determinan por titulación con tetracloroetano; no debe de contener sulfuro de hidrógeno, según el ensayo con acetato de plomo.

e) Análisis

Se puede hacer la determinación colorimétrica de muy pequeñas cantidades de anilina por la formación del color violeta purpúreo, con solución de hipoclorito, ó por conversión de di--

cho color, en azul permanente, mediante amoniaco y fenol. También se valora con una solución volumétrica de nitrito de sodio en presencia de ácido clorhídrico. Sin embargo, el método que se prefiere, es la valoración directa ó indirecta con bromo, en el cual se forma la tribromanilina.

El método mas conveniente, es valorar una muestra de anilina, agua, ácido clorhídrico y bromuro de potasio, con una solución de bromato y bromuro potásico hasta el punto final, con un indicador de almidón y yoduro.

f) Toxicidad.

Es muy conocida la intoxicación crónica de los trabajadores que manejan anilina. Los síntomas son: anemia, erupciones cutaneas, nerviosismo y ambliopía (obscurecimiento de los ojos por sensibilidad imperfecta de la retina sin lesión orgánica -- del ojo). En algunos enfermos crónicos (cancer ó tumor maligno) -- ha sobrevenido el carcinoma de la vejiga urinaria.

Los síntomas de la intoxicación son: vértigos, debilidad, náuseas, vómitos, pulso débil, rapido e irregular y estado de coma.

La intoxicación subaguda se acompaña de cianosis (coloración azul o livida de la piel y mucosas devida a anomalías cardíacas que son causadas por una oxigenación insuficiente de la

sangre) micción dolorosa, orina de color obscuro, ictericia, --
(coloración amarilla de la piel, mucosas y secreciones, debida-
a la presencia de pigmentos biliares en la sangre) y diarrea.

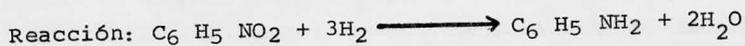
C A P I T U L O I I I

PROCESOS EXISTENTES Y DESCRIPCION

III-1 Anilina de Nitrobenceno

(Allied Chemical Corp)

Alimentación: Nitrobenceno e hidrógeno



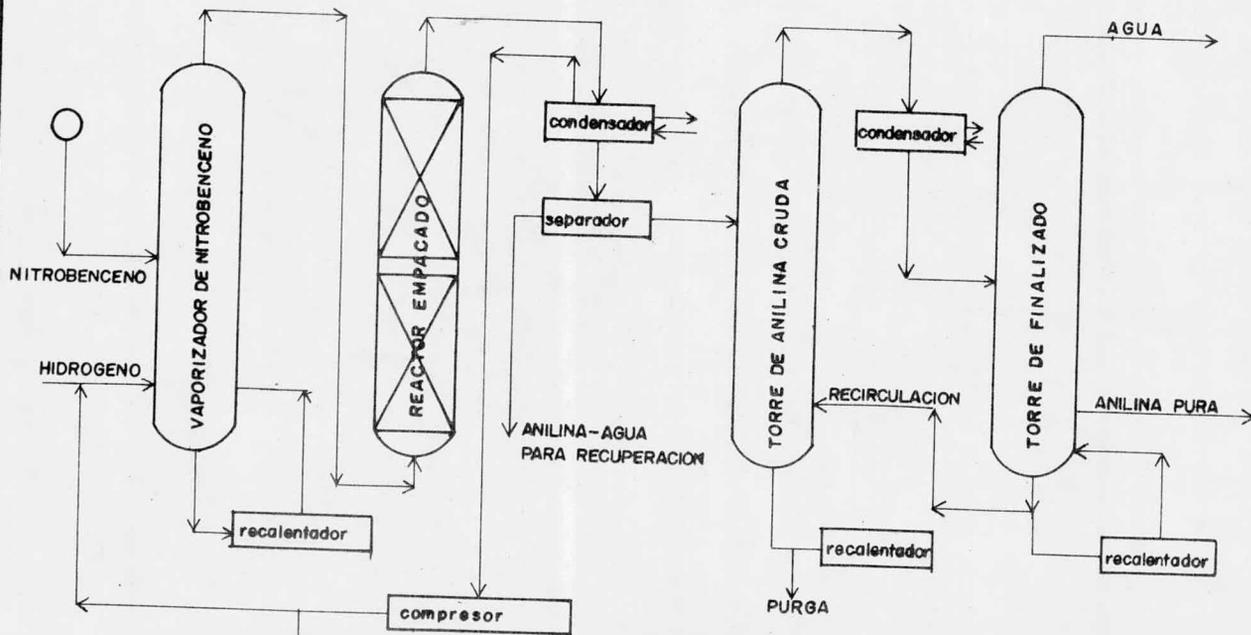
Descripción del proceso.

Las corrientes de nitrobenceno e hidrógeno son alimentados a un vaporizador en el cual, se alcanza la temperatura necesaria para efectuar la reacción, la corriente de salida del vaporizador, es alimentada a un reactor de lecho empacado, con un catalizador de níquel-sulfito-alúmina.

La corriente que sale del reactor, se lleva a un condensador, donde se separa el hidrógeno; para su recirculación.

La anilina que sale del condensador, se introduce a un separador, donde se le quita el agua de anilina, que es usada nuevamente en el proceso para la máxima recuperación de anilina. La anilina cruda que sale del separador, se lleva a una columna de destilación, donde se separa el nitrobenceno que no reaccionó.

Por último la corriente de anilina cruda se lleva a una columna para redestilarlos, en donde se elimina el agua, obteniendo como producto final anilina pura

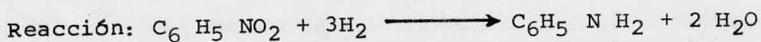


FACULTAD DE QUIMICA	U.N.A.M.
DIAGRAMA NO. UNQ.	
REDUCCION DE NITROBENCENO A ANILINA.	
LICENCIADORA ALLIED CHEMICAL CORPORATION.	
RODRIGUEZ DE LA GARZA NAPOLEON.	

III-2 Anilina de Nitrobenceno

American Cyanamid

Alimentación: Mononitrobenceno e hidrógeno



Descripción.

El mononitrobenceno es preparado de benceno por un proceso estandar de nitración, es alimentado al plato más bajo de la torre de platos de burbujeo.

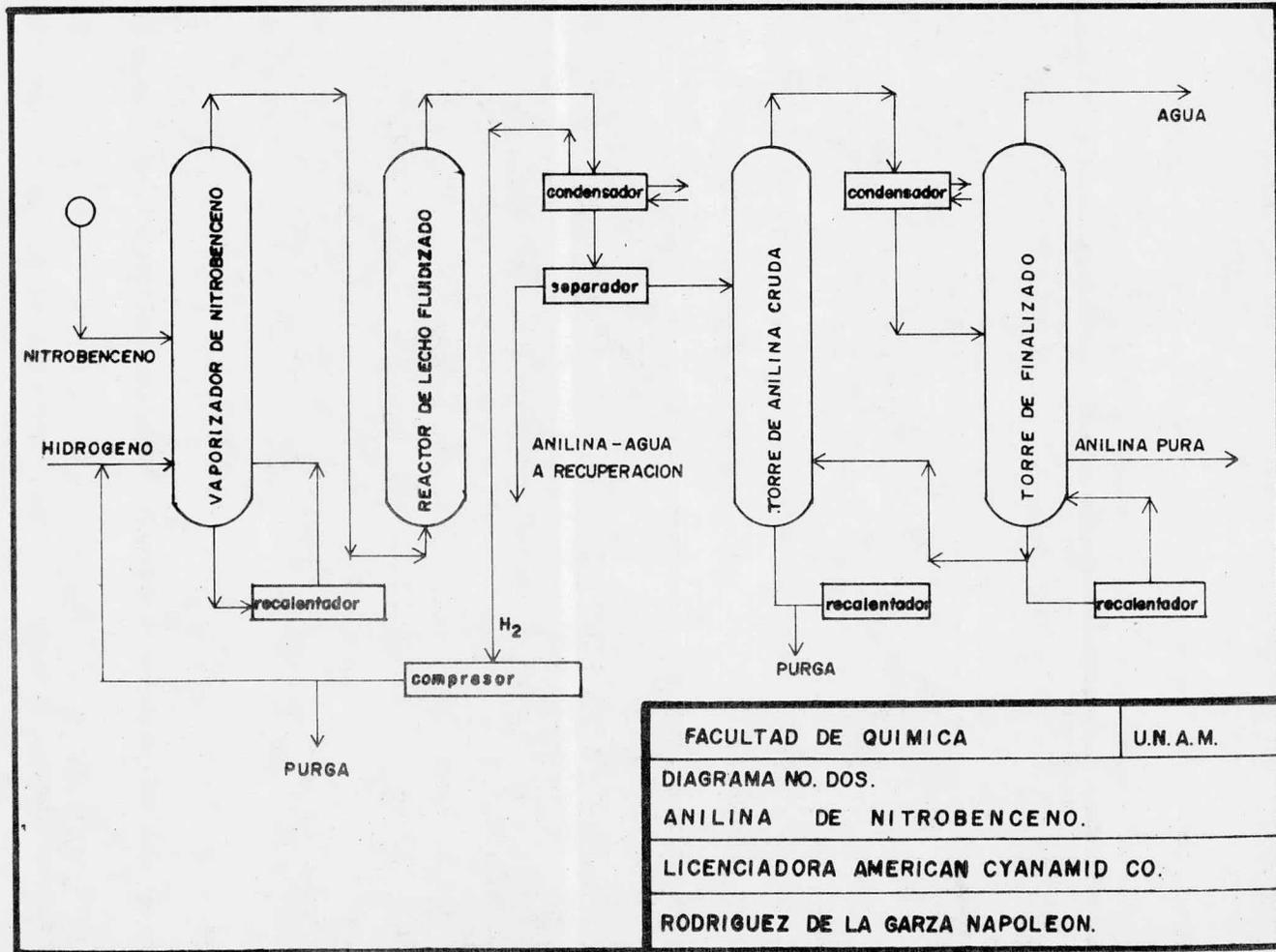
El calor suministrado por un precalentador, vaporiza al nitrobenceno dentro de una corriente de hidrógeno, la cual es alimentada en la parte superior de la torre. La mezcla de nitrobenceno e hidrógeno contiene aproximadamente 3 veces la cantidad teórica de hidrógeno, requerida para la reducción; esta mezcla es pasada a través del plato poroso distribuidor, dentro de una cámara de reducción que contiene un lecho fluidizado de catalizador de cobre. El exceso de calor de reacción es eliminado por medio de una transferencia de calor, haciendo circular un líquido a través del banco de tubos suspendidos en el lecho catalítico. La parte más alta del reactor, esencialmente vacío, opera como una zona desocupada y que permite que una mayor cantidad de las partículas del catalizador, que entran junto con la corriente gaseosa, regresen al lecho catalítico.

Los gases de salida se pasan a un filtro poroso de acero-inoxidable, donde se le quitan las partículas de catalizador.

Los gases filtrados son enfriados en un condensador, para separar la anilina y el agua de el exceso de hidrógeno que es recirculado, excepto una pequeña cantidad que se utiliza para purga. La anilina es separada de el agua en un decantador.

La anilina cruda que contiene menos que 0.5% de nitrobeneno que no reaccionó y cerca del 5% de agua es destilada para -eliminar altos calentamientos.

El agua y anilina que sale por la parte superior, es condensada y redestilada en una torre de acabado.

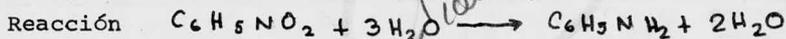


FACULTAD DE QUIMICA	U.N.A.M.
DIAGRAMA NO. DOS.	
ANILINA DE NITROBENCENO.	
LICENCIADORA AMERICAN CYANAMID CO.	
RODRIGUEZ DE LA GARZA NAPOLEON.	

III-3 Anilina de nitrobenceno.

Badische Anilin-und Soda Fabrik (BASF)

Alimentación: nitrobenceno e hidrógeno



a) Descripción

BASF recientemente patentó un proceso en el cual se usa -- un reactor con lecho fluidizado, el desarrollo del proceso es el siguiente:

Nitrobenceno líquido e hidrógeno gaseoso son premezclados, en una relación de hidrogeno a nitrobenceno, ligeramente superior que la relación estequimétrica. La mezcla en 2 fases es alimentada a un reactor de lecho fluidizado, donde se encuentra con una corriente creciente de hidrógeno recirculado. El nitrobenceno es vaporizado y calentado hasta la temperatura de reacción, al ponerlos en contacto con partículas de catalizador calientes.

El calor exotérmico, producido por la reacción, suministra calor latente y/o sensible, para las alimentaciones de nitrobenceno e hidrógeno. La superficie de transferencia de calor (los tubos enfriadores, paralelos a las paredes del reactor) están provistas para mantener la temperatura deseada. El agua es el medio-enfriador y el vapor se produce durante la operación normal.

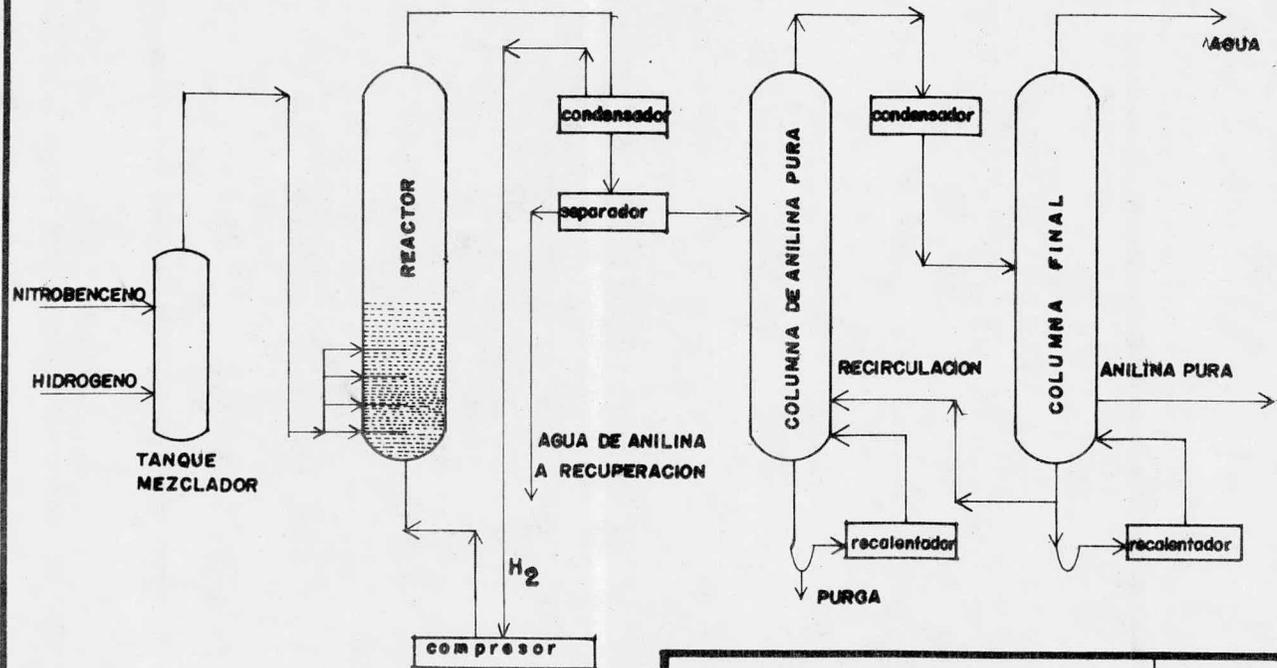
Los gases calientes que se producen en el reactor pasan a-

través de un cambiador de calor, para calentar la corriente de hidrógeno que va a la alimentación.

El arreglo de los reactivos alimentados que entran al lecho fluidizado, hacen que se conserve vapor y energía en comparación con el de American Cyanamid.

La corriente obtenida del reactor se lleva a un condensador donde se separa el exceso de hidrógeno, el cual se recircula al proceso. La corriente principal se pasa a un separador donde se recupera el agua de anilina. La anilina cruda, que sale del separador, se somete a una destilación primaria, en seguida se hace una condensación donde finalmente sale una corriente, que se alimenta a una columna de destilación final donde se separa la anilina del agua contenida. En ésta misma torre, se separa la anilina y el agua que no se alcanzan a separar y son recirculados a la primera torre.

De esta última torre sale el producto principal que es la anilina.



FACULTAD DE QUIMICA	U.N.A.M.
DIAGRAMA NO. TRES	
REDUCCION DE NITROBENCENO A ANILINA.	
LICENCIADORA B A S F	
RODRIGUEZ DE LA GARZA NAPOLEON	

III-4 Anilina de Fenol.

Halcón Internacional Inc.

Alimentación: fenol impuro y amoniaco



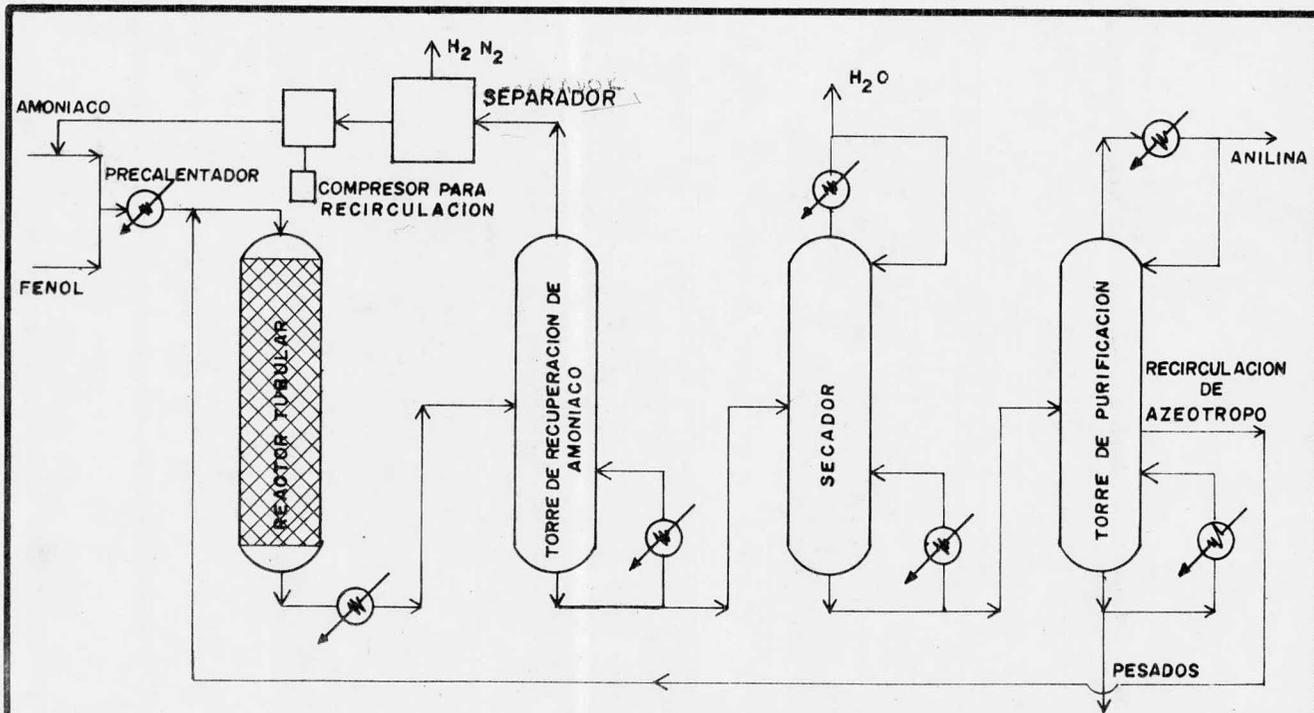
La alimentación es primeramente vaporizada y después es - introducida a un reactor tubular adiabático, que contiene un catalizador seleccionado, el cual se buscó especialmente para éste proceso.

Los gases efluentes del reactor, son enfriados y alimenta dos a la primera columna de el tren de purificación, para reco-- brar amoniaco para su recirculación. Esta columna se emplea para una destilación directa, en la cual se elimina anilina, agua y - pequeñas cantidades de difenilamina de los fondos. El amoniaco - se saca por la parte superior, recirculado y alimentado con el - de reposición; el sistema es previsto de un equipo para la elimi nación de Hidrógeno y Nitrógeno que se forman eventualmente y se sacan con la corriente de amoniaco recirculados.

La corriente de los productos de la primera columna, se - alimentan a una torre de secado, donde se elimina el agua por la parte superior.

En la torre la purificación final, se obtiene la anilina- especificada.

De ésta misma columna se saca el azoétropo que se forma -
y se manda a recirculación para la alimentación del reactor.



FACULTAD DE QUIMICA

U.N.A.M.

DIAGRAMA NO. CUATRO

ANILINA A PARTIR DE FENOL

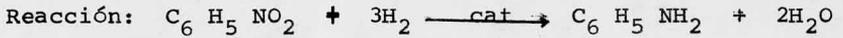
LICENCIADORA HALCON

RODRIGUEZ DE LA GARZA NAPOLEON

III-5 Anilina de Mononitrobenceno.

LONZA/FIRST CHEMICAL CORP.

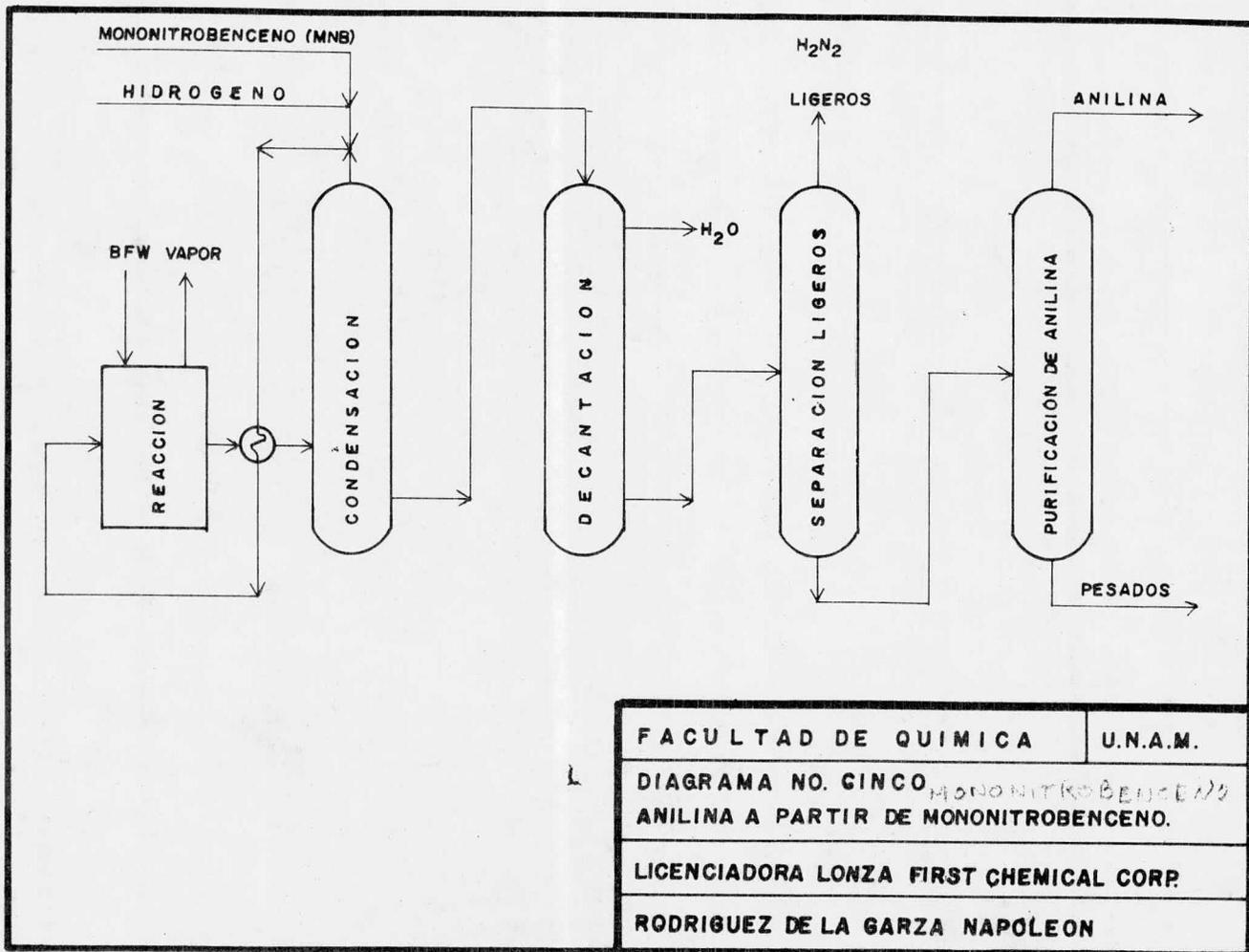
Alimentación: Mononitrobenceno e hidrógeno.



Descripción.

El mononitrobenceno e hidrógeno, se calienta para vaporizar el mononitrobenceno, una vez que se alcanza la temperatura deseada, se alimenta la corriente al reactor de lecho fijo con un catalizador selectivo, donde se efectúa la operación de hidrogenación, como resultado obtenemos la anilina, la cual se pasa a un condensador donde se separan el mononitrobenceno que reaccionó el cual se recircula junto con el hidrógeno en exceso para llevarlos a la alimentación de el reactor.

De ésta operación, continua una decantación donde se eliminará el agua que contiene el producto, una vez separada el agua, se lleva a un sistema de destilación donde se separan los ligeros) obteniendose la anilina pura como producto final.



FACULTAD DE QUIMICA

U.N.A.M.

DIAGRAMA NO. CINCO ^{MONONITROBENCENO}
ANILINA A PARTIR DE MONONITROBENCENO.

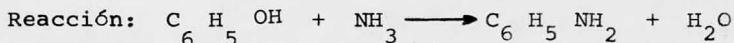
LICENCIADORA LONZA FIRST CHEMICAL CORP.

RODRIGUEZ DE LA GARZA NAPOLEON

III-6 Anilina de Fenol.

Scientific Design Co. Inc.

Alimentación: Fenol puro o impuro y amoniaco.

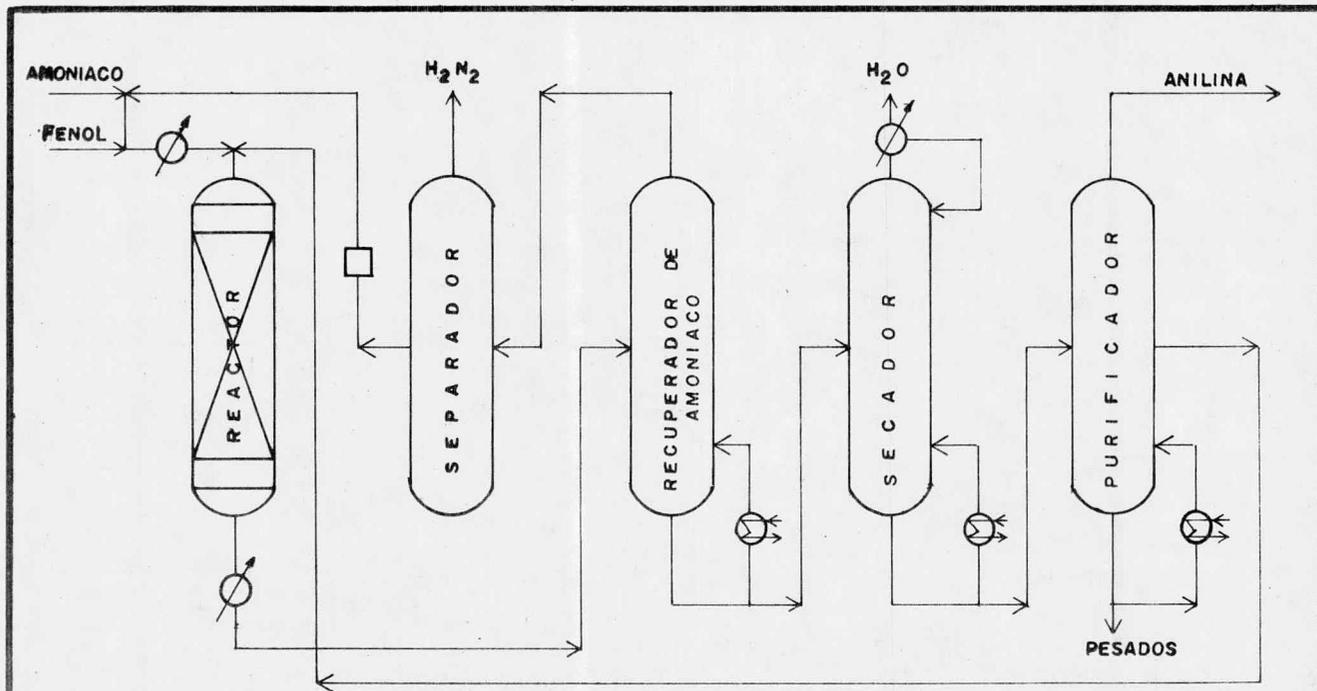


Descripción.

La alimentación del reactor que es amoniaco y fenol son - precalentados, hasta vaporizarlos, después se introduce a un --- reactor catalítico de lecho fijo. La anilina y el agua que son - producidos por la reacción de la amonólisis del fenol, son par-- cialmente condensados y el amoniaco que no alcanzó a convertirse, es separado para mandarse a un compresor y recircularlo para uti-- lizarlo nuevamente en la alimentación del reactor.

La corriente de anilina cruda obtenida de la columna de - recuperación de amoniaco, se pasa a una columna de secado, donde se elimina el agua de reacción. La corriente se pasa finalmente- a una columna de purificación, obteniéndose así el producto de - anilina de alta pureza.

La cantidad de azeótropo fenol-anilina que se forma duran-- te la reacción, es separado en la torre de purificación y se re- circula a la alimentación del reactor.



FACULTAD DE QUIMICA

U.N.A.M.

DIAGRAMA NO. SEIS

ANILINA A PARTIR DE FENOL

LICENCIADORA SCIENTIFIC DESIGN CO. INC.

RODRIGUEZ DE LA GARZA NAPOLEON

III-7 Proceso Bechamp y Perkin.

Introducción.

Este proceso consiste en la reducción de nitrobenzono, dicha operación se efectúa con virutas de fierro, ácido clorhídrico y agua. Sirve como catalizador la sal ferrosa que se forma durante la reacción.

Alimentación.

Conviene agregar en pequeñas proporciones las virutas de fierro que deben de estar limpias y ser de tamaño uniforme para reducir el riesgo de que se atasque el agitador.

El agua utilizada suele ser de la tubería ó de la solución acuosa, que contiene el catalizador activo soluble de una reducción anterior.

Al iniciar la operación, se introduce la carga formada por las virutas del fierro, en un 10% del total de ellas, agua y ácido clorhídrico en un reactor revestido con un forro interior, desmontable y provisto de agitador. Al abrir la valvula de paso del vapor, éste se introduce a la camisa con que cuenta el reactor de reducción, éste paso es necesario para que se inicie la reacción, así mismo, se tiene la ventaja de reducir el consumo de vapor durante la destilación, además evita la dilución de la carga; todas

éstas ventajas se obtienen con el uso de reactores encamisados.

Cuando comienza el reflujo, el cual se puede observar a través de una mirilla con la que debe de estar equipado al reactor, se introduce el nitrobenceno con la rapidez necesaria, para que se mantenga activa la reacción y se deja de alimentar vapor a la camisa.

Se adicionan alternativamente, nitrobenceno y fierro. Es necesario que la velocidad de reacción esté muy bien regulada, para que no sea demasiado violenta, ésto se logra añadiendo a -- una velocidad adecuada los reactivos, ya sea el nitrobenceno ó -- el fierro.

Durante la adición de los reactivos, no es necesario suministrar calor externo, pues el proceso de reducción es de carácter exotérmico, por consiguiente es necesario utilizar el tipo -- más eficiente de condensador para mantener una velocidad de reacción aceptable y así, evitar excesivas presiones. Por otro lado, se hace necesario usar agua de enfriamiento a través de la camisa del reactor de reducción, ya que durante la adición del nitrobenceno y del fierro la reacción debe mantenerse entre 63°C y -- 65°C.

Al final de la adición de los reactivos, debe suministrarse calor, con el objeto de mantener el reflujo constante. Para ésta operación, se vuelve a introducir vapor en la camisa del --

reactor. El agua del condensador, se regula para evitar el enfriamiento excesivo del condensador, cuya temperatura debe ser aproximadamente la de ebullición.

De acuerdo a experimentaciones se han obtenido datos de tiempo de reacción contra el rendimiento de la misma; observándose los siguientes resultados.

Tiempo de reacción (hs)	Rendimiento (%)
4	75
6	84,6
8	86.5
10	86.5

De acuerdo a los resultados obtenidos de la tabla anterior, es fácil notar que el tiempo óptimo de reacción es de 7 hrs. teniendo un rendimiento de 86%.

Al concluir la reacción, que será cuando se forme un destilado casi incoloro y totalmente insoluble en ácido diluido, se procede a la purificación.

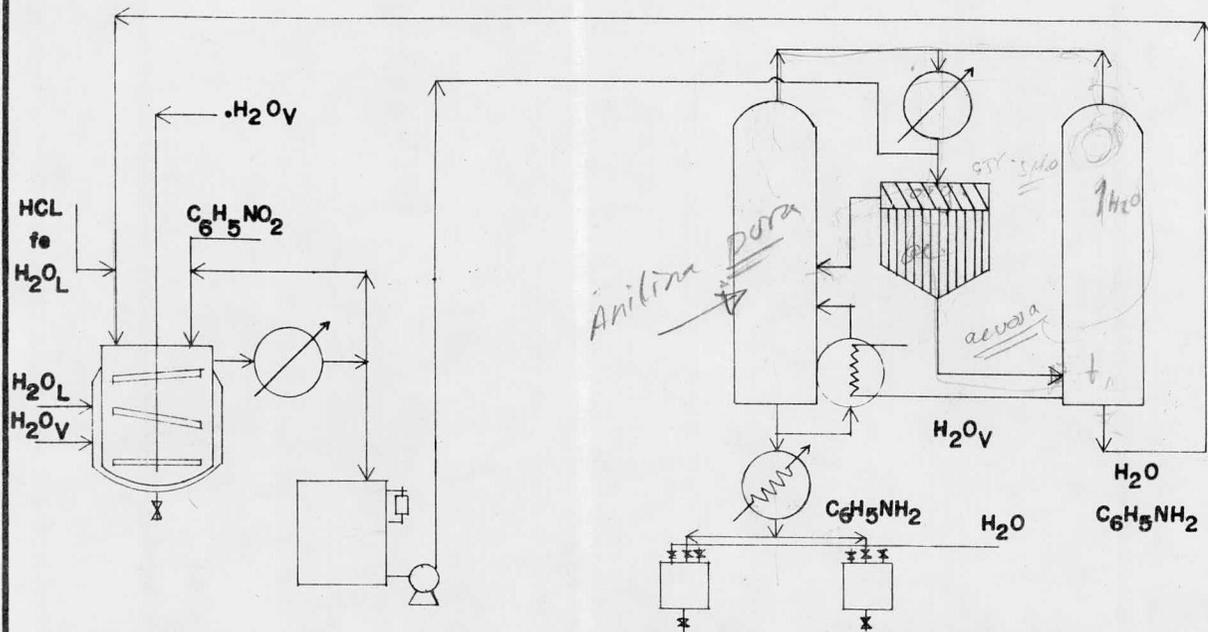
El medio más sencillo para éste propósito consiste en inyectar vapor directamente a la masa de reacción para que destile anilina y en seguida recogerla en un tanque de proceso y de allí mandarla a un recipiente de separación.

Se deja separar la anilina del agua y luego se extrae la primera para su rectificación.

Parte del agua de anilina se vuelve a utilizar en el proceso y el resto se somete a la destilación para separar la anilina disuelta.

El primer destilado contiene una gran proporción de agua, por lo que se regresa a los tanques de sedimentación de crudo. -- Cuando no se percibe más agua, se pasa el destilado a un receptor donde se obtiene anilina relativamente pura. El residuo que queda después de la destilación, se regresa al reductor para tratarlo nuevamente.

Se reportó que la etapa de reducción lleva un tiempo de 7-hrs. y la operación de rectificación aproximadamente 8 hrs. Por lo que se puede observar es un proceso con largo tiempo de operación, por lo que se recomienda trabajar por medio de lotes o cargas.



FACULTAD DE QUIMICA

U.N.A.M.

DIAGRAMA NO. SIETE

ANILINA A PARTIR DE NITROBENCENO.

METODO DE BECHAM PERKIN ✓

RODRIGUEZ DE LA GARZA NAPOLEON

III-8 Obtención de anilina por
amonólisis de clorobenceno.

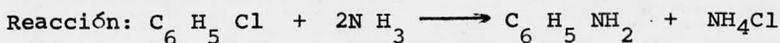
Alimentación.

Base: 1 Ton.

Clorobenceno 2500 lb.

Solución de amoniaco (28%) 7450 lb.

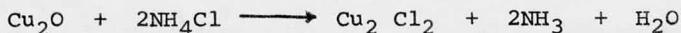
Oxido cuproso 350 lb.



Proceso.

El clorobenceno se carga en autoclaves giratorias horizontales de acero forjado, para que resistan altas presiones. Se --- agregan aproximadamente 0.1 moles de óxido cuproso y nitrobenzeno, la reacción, se inicia a una temperatura de 180°C, y se mantiene posteriormente entre 210 y 220°C, manteniendo una agitación constante, la presión se eleva hasta 850 psig.

El catalizador activo es cloruro cuproso, producido por el óxido cuproso y del subproducto cloruro de amonio, de acuerdo con la reacción efectuada la ecuación es la siguiente:



Se utiliza un exceso de solución de amoniaco, para evitar la formación de fenol, como reacción lateral; si la proporción de

reactivos, es como se indica en el proceso, la formación de anilina es 20 veces mayor que la formación de fenol.

Separación.

Los productos de la reacción se separan en dos capas, el inferior rico en anilina y acuosa la capa superior.

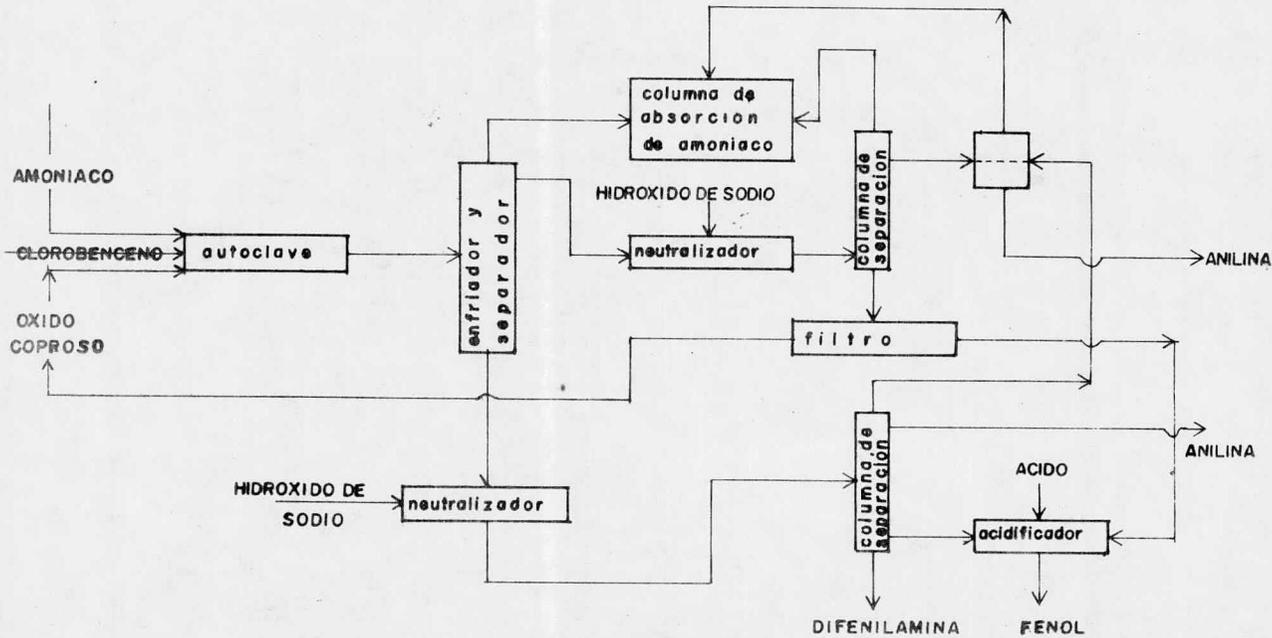
La composición de la capa inferior es de 82% de anilina, 5% de fenol, 1% de fenilamina y el resto de clorobenceno, cloruro de amonio y agua.

La solución acuosa de la capa superior, se pasa a un neutralizador con sosa y posteriormente se destila en forma fraccionada, el amoniaco liberado se recupera mediante un sistema de absorción con lo cual se evita ésta pérdida. La segunda fracción, la cual contiene anilina y agua, se separa por decantación.

La solución residual de fenolato de sodio y cloruro de sodio, es filtrada para recuperar el precipitado que se forma, el cual es óxido cuproso y se usa en la siguiente corrida.

La capa de anilina se drena, se trata con una solución de sosa al 50% y se pasa a la torre de destilación fraccionadora, la la primera fracción es una mezcla de anilina y agua, la segunda --- fracción, es técnicamente anilina pura (97.00%) y el residuo es en su mayoría fenolato de sodio y difenilamina, el fenol se recu

para acidificando el residuo y el destilado.



FACULTAD DE QUIMICA	U.N.A.M.
DIAGRAMA NO. OCHO	
ANILINA A PARTIR DE AMONOLISIS DE CLOROBENCENO	
LICENCIADORA DOW CHEMICAL CO.	
RODRIGUEZ DE LA GARZA NAPOLEON	

C A P I T U L O I V .

A N A L I S I S

T E C N I C O .

ANALISIS TECNICO.

IV-1.- ANILINA DE NITROBENCENO
ALLIED CHEMICAL CORP.

a).- Aplicación.

Reducción catalitica de nitrobenzeno en fase vapor para -
obtención de anilina.

b).- Condiciones de Operación.

El catalizador se mantiene a una temperatura de 300° C y -
375° C y la presión es aproximadamente de 20 psig.

El exceso de hidrógeno varía de 50 a 400% y ésta cantidad
es probablemente similar a la que se usa en procesos de lecho --
fluidizado.

El exceso de hidrógeno, es recuperado posteriormente en -
el condesador y recirculado al proceso.

Catalizador.- El catalizador seleccionado por Allied Che-
mical Corp, contiene de 10 a 90% en peso de alumina, el cataliza-
dor requiere solamente de regeneraciones discontinuas, ya que --
tiene una excelente actividad y duración, la vida y actividad --
del catalizador se pueden prolongar, si se opera a la mínima tem-
peratura de operación (300° C).

La desactivación del catalizador puede ocurrir más rápidamente si se trabaja con altas temperaturas, esto se debe por la acumulación de materiales carbonosos. El catalizador se puede regenerar por un paso de oxidación, usando aire y preferentemente vapor, seguido por un paso de reducción con hidrógeno, ambas operaciones son de carácter exótermico.

c).- Rendimiento.

El rendimiento teórico para éste proceso es aproximadamente de 99%.

IV-2.- ANILINA DE NITROBENCENO
AMERICAN CYANAMID COMPANY.

a).- Aplicación:

Proceso de reducción catalítica de nitrobenzeno en fase - vapor, en un reactor de lecho fluidizado para obtener Anilina.

b).- Condiciones de Operación.

La reducción se efectúa a una temperatura de 270°C y con una presión de 20 psig.

Catalizador.- El catalizador es preparado por adsorción de nitrato de cuproamonio en un hidrogel de Silica, seguido por un secamiento de ó por espreado para producir un fluido en forma de polvo con un diámetro de partícula de 20 a 150 microns.

El catalizador es activado en su lugar en el convertidor - por reducción con hidrógeno, a una temperatura cercana de los - 250°C.

Un cuidadoso control de la calidad del nitrobenzeno que - se está alimentando, nos dará una gran actividad y una larga vida del catalizador (1500 unidades de Anilina por unidad de Catalizador), antes de necesitar una regeneración.

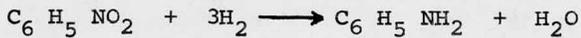
La Regeneración se puede efectuar en el mismo sitio donde

se encuentre el catalizador, solamente se para la alimentación - de nitrobenzeno, se inunda el sistema con un gas inerte y pasando aire a una temperatura de 250°C a 350°C a través del catalizador, con lo cual se quemén las partículas orgánicas que se han depositado en el catalizador.

c).- Rendimiento.

El rendimiento para éste proceso es el 98% teórico.

Reacción.



Instalaciones Comerciales:

American Cyanamid Co.

Willow Island W. Va

Licenciador:

American Cyanamid.

IV-3.- ANILINA DE NITROBENCENO
BADISCHE ANILIN-UND SODA FABRIK
(BASF)

Aplicación.- Obtención de Anilina a partir de Nitrobenzeno, por reducción catalítica en un reactor de lecho fluidizado.

Condiciones de Operación.

Las presiones en el reactor de éste proceso son más altas que las usadas en el reactor de la American Cyanamid que son de 75 a 150 psig.

La relación real de hidrógeno-nitrobenzeno alimentados a el reactor es sobre 9 a 1.

El hidrógeno en exceso se recupera y recircula a través de distribuidores en el fondo del lecho.

Las temperaturas que se usarón fuerón de 275°C a 300°C y se eleva a medida de que el catalizador de deactiva.

Se usan como catalizador de cobre depositado en aluminio activa, se agregarán pequeñas cantidades de óxidos de Cromo, Zinc, Bario y Molibdeno, supuestamente como promotores.

La vida de un catalizador de cobre se reportó que es de 17 a 26 días entre regeneración con una vida total de 7 meses.

La vida de las partículas del catalizador es un factor importante para la economía del proceso.

Los métodos para activar y regenerar el catalizador en el reactor, no se indican.

El Rendimiento de éste proceso es de un 99%.

IV-4.- ANILINA DE FENOL
HALCON INTERNATIONAL INC.

Análisis Técnico.

Aplicación.- Obtención de anilina a partir de fenol impuro y amoniaco, éste proceso se basa en la amonolisis del fenol en fase vapor, en un reactor catalítico.

Condiciones de Operación.

La reacción es reversible y ligeramente exótermica la conversión de fenol es favorecida por la baja temperatura de reacción y altas proporciones de amoniaco y fenol. La reacción hacia adelante es medianamente exótermica y es favorecida con una baja temperatura.

Existe un segundo equilibrio, entre amoniaco, anilina y difenilamina. Esta reacción es endotérmica, reversible y depende de la concentración de fenol. La formación de difenilamina y trifenilamina ocurre, pero se puede mantener a un mínimo absoluto con el catalizador selectivo y operando a bajas temperaturas, lo cual también limitará la disociación de amoniaco.

La pequeña cantidad de calor liberado por la reacción exotérmica, permite el uso de un reactor adiabático de lecho empacado sin enfriamiento interno.

El aumento de la temperatura y la alta conc. de amoniaco y fenol es necesario, para dar una mayor actividad al catalizador, con lo que se disminuye el tiempo de residencia en el reactor y al mismo tiempo se obtiene la máxima conversión.

Las principales variables a controlar, son: las bajas temperaturas y el mínimo tiempo de residencia en el reactor.

Catalizador.

En el desarrollo de éste proceso se encontró que la mayoría de los catalizadores que se probaron para éste sistema, tenían muy corta vida por lo que resultaban antieconomicos, pero se encontró un catalizador del tipo de los acidos de Lewis, tal clase de catalizador es obtenido de aluminas,, derivadas de precipitados de gel, con un contenido menor del 1% de Metal Alcálinos y con áreas de superficie mayores que 150 m²/gr.

Se pueden aún seleccionar otras clases de compuestos de los grupos: Silica-Alumina, Zirconia-Alumina, titano-aluminio, ácido fosfórico y óxido de Tungsteno.

Los aspectos más importantes de éstos catalizadores, con su acidez, su limitación sobre el contenido de metal alcálinos y su área de superficie.

Las dificultades que se presentan, debido a que la anili-

na y el fenol, tienen casi idénticas curvas de presión de vapor, sin embargo la mezcla de anilina-fenol es no ideal, como prueba se tiene la formación de un ^{Azeotropo} azeotropo, el cual tiene una temperatura de ebullición de 186°C y contiene 42% de fenol, a pesar de la desviación negativa de la idealidad a la presión atmosférica, la separación resulta impráctica.

El problema se resuelve cuando se encuentra que la volatilidad es una función directa de la temperatura, por lo cual la destilación es llevada a cabo abajo de 600 mm de presión, con lo cual limita el deterioro del producto y aumentando la volatilidad relativa del fenol y de la anilina.

La dificultad que se presenta cuando se tiene la formación de el azeotropo, se resuelve recirculando todo fenol que no sea convertido en forma de azeotropo, o sea una recirculación -- substancial de fenol, por lo que se sugiere también una recirculación de anilina.

IV-5.- ANILINA DE MONONITROBENCENO
LONZALFIRST CHEMICAL CORP.

Aplicación.- Producción de Anilina por hidrogenación catalítica de Mononitrobenceno en fase gaseosa.

Condiciones de Operación.

El reactor usado en éste proceso es de lecho fijo, con un catalizador selectivo. La temperatura del catalizador se mantiene entre 300°C y 375°C y con una presión aproximadamente de 20 psig.

En éste proceso, el agua es eliminada primeramente de los materiales organicos, para obtener una mayor eficiencia en la operación de destilación y purificación.

El catalizador para éste proceso tiene una gran actividad y buena duración.

Rendimiento:

El Rendimiento es aproximadamente del 98%.

IV-6.- ANALISIS TECNICO ANALINA DE FENOL,
SCIENTIFIC DESIGN Co. INC.

Aplicación.- Obtención de Anilina por Amonólisis de fenol en un reactor catalítico de lecho fijo.

Condiciones de Operación.

En éste proceso se requieren bajas temperaturas y a presiones subatmósfericas; lo cual favorece para el mantenimiento de el equipo, ya que el fenol a altas temperaturas, es sumamente corrosivo.

El catalizador, de éste proceso, es desarrollado por la Halcon International Inc. con el cual, se obtiene un gran rendimiento, además de que casi no necesita regeneración, además de tener una vida larga y gran actividad.

Además de ésta ventaja, se tiene que el proceso cuenta con un tren de purificación muy sencillo, con lo cual se reducen los costos.

El problema de residuos es mínimo en éste proceso.

Rendimientos:

El Rendimiento de Anilina es de 99% y con un alto grado de pureza.

IV-7.- ANALISIS TECNICO
BECHAMP Y PERKIN.

Aplicación.-Obtención de Anilina a partir de la reducción de nitrobenzeno.

Condiciones de Operación.

Las variables a controlar en el proceso son las siguientes.

- 1.- El tamaño y estado físico de las partículas de fierro.
- 2.- Homogeneidad de la masa de reacción.
- 3.- Cantidad de agua.
- 4.- Calor de reacción.
- 5.- Adición de disolventes.

- 1.- Tamaño y estado físico de las partículas de fierro.

Es errónea la economía exagerada de fierro ya que puede -- originar reacciones secundarias, con la consiguiente merma de rendimiento, además cuando se usa en cantidad insuficiente, es un -- gran problema la filtración del lodo de óxido de fierro.

El análisis del lado residual, indica que la mayor parte -- del fierro se convierte en óxidos; al grado de oxidación dependerá de la calidad de éste.

Las experiencias han demostrado que una fundición gris, -- blanda y finamente dividida da mejores resultados.

La rapidez de la reducción depende en parte de la finura y porosidad de las partículas de fierro, de la homogeneidad del mismo dentro del reactor y del grado de ataque que se le dé con el tratamiento por medio de acidos. Para obtenerlo en un estado conveniente, se acostumbra hervir la suspensión de fierro y ácido antes de añadir el nitrobenzeno. Si se tiene ésta precaución, la reacción se efectúa fácilmente sin peligro de que sea diferida ó violenta.

2.- Homogeneidad de la masa reacción.

Siendo éste proceso de reducción de una reacción catalizada, es claro que sólo se obtienen mejores resultados cuando se colocan en íntimo contacto, el nitrobenzeno, el fierro y el catalizador insoluble.

No es eficaz un agitador que sólo mueva al fierro en el fondo del reductor y dejé que la carga se separe en capas. El nitrobenzeno, como casi todos los nitroderivados aromáticos que no contienen grupos ácidos, son casi insolubles en soluciones débilmente ácidas, de ahí la importancia de la agitación y el mezclado eficaz.

Por otro lado, la agitación excesiva impone un esfuerzo exagerado al mecanismo propulsor, además que trae como consecuencia el vómito del reactor.

3.- Cantidad de Agua.

Las consideraciones teóricas acerca de la oxidación progresiva del fierro, se indica la conveniencia de colocar de 4 a 5 moles de agua por cada mol de nitrobenceno.

Este cálculo se funda en la suposición, de que el fierro se convierte primero en hidróxido ferroso y enseguida en hidróxido férrico, productos intermedios en la oxidación.

Como una parte de los hidróxidos de fierro pierden agua para la formación del óxido ferroso férrico en el curso de la reacción, es muy posible que se efectúe la reducción con menos de 4 moles de agua, siempre que se mantenga uniforme la masa de reacción por medio de la agitación.

Con frecuencia conviene colocar un leve exceso sobre la citada cantidad, para resolver problemas prácticos relacionados con la agitación de la masa de reacción.

De la solubilidad del nitrobenceno depende la cantidad de agua que se use en la reducción, pero la dilución innecesaria no sólo restringe la productividad de cada reductor, sino que también disminuye la concentración del catalizador hasta hacer lo menos eficaz.

4.- Concentración del Catalizador.

Se ha observado que una fuerte concentración de catalizador, (3% ó más respecto del nitrobenceno) durante la reducción, se produce un lodo de fierro en estado de división fina, generalmente difícil de filtrar, pero que tiene cierto valor comercial.

Lo anterior se puede lograr limitando la cantidad de agua que se introduce en el reductor y aprovechando el calor de reacción para que ésta prosiga.

Una de las ventajas evidentes que tiene el operar con soluciones tan concentrados, es que se mantiene fácilmente la carga a la temperatura de ebullición.

El reflujo vigoroso que caracteriza ésta reducción impide que se formen productos intermedios de reacción.

Este tipo de reducción además de ser rápido es económico- a causa de que hay menor consumo de vapor.

5.- Efecto del calor de reacción.

Como la reducción del nitrobenceno es altamente exótermica, es necesario disipar el exceso de calor generado pero sin dejar de mantener la reducción a la temperatura de reacción óptima.

Para éste caso, es muy conveniente usar un condensador tu

bular.

6.- Adición de Disolventes.

Si el nitrobenceno presenta dificultad de reducirse ó es insoluble, con frecuencia se agrega algún disolvente hidromiscible, con una constante de disociación alta, tal como el metanol ó etanol, con lo que se consigue que la reacción sea más rápida y uniforme.

ANALISIS TECNICO.

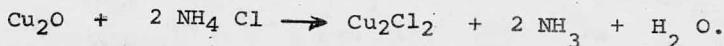
IV-8.- OBTENCION DE ANILINA POR
AMONOLISIS DE CLOROBENCENO.

Aplicación.- Fabricar anilina a partir de una amonólisis - del clorobenceno.

Condiciones de Operación.

En éste proceso, se utilizan autoclaves giratorias de acero forjado, ya que la reacción se efectúa a alta presión. La reacción se inicia a una temperatura de 180°C y posteriormente, se mantiene entre 210 y 220°C y con agitación constante, la presión se eleva hasta 850 psig.

El catalizador activo es cloruro cuproso, el cual se produce del óxido cuproso y del sol producto cloruro de Amoniac, de acuerdo con la siguiente reacción.



Se evita la formación de fenol como reacción lateral, usando un exceso de solución de Amoniac.

Este proceso tiene un rendimiento aproximado de un 90 a 95%.

C A P I T U L O V .

INNOVACIONES

TECNOLOGICAS .

V-1.- BASF.

BASF nos presenta las innovaciones realizadas al proceso que patento recientemente con las siguientes características:

1.- Se usa un reactor con lecho fluidizado.

a).- Nitrobenceno líquido e hidrógeno gaseoso son premezclados en una relación de hidrógeno a nitrobenceno ligeramente superior a la estequiométrica.

El reactor, cuenta con un determinado número de boquillas, el cual va a depender del tamaño del reactor, éstas entrados se utilizan para inyectar la mezcla de alimentación.

En la investigación realizada por BASF, se utilizó un reactor, con boquillas colocadas a cuatro diferentes alturas, el reactor produjo 3340 lb/hr de anilina (algo más de 25 millones de libras/año).

El tamaño del reactor era de: 26 pies de alto y cuatro pies de diámetro, el fondo 11.5 pies, se lleno a condiciones adecuadas con un catalizador granular.

En la parte superior del reductor, se instaló un ciclón para separar el catalizador.

El reactor cuenta con una superficie de transferencia de-

calor, que son los tubos enfriadores paralelos a las paredes del mismo, con éstos aditamentos se logró mantener la temperatura deseada. El agua es el medio enfriador y los gases producidos, se pasan a través de el cambiador de calor y el calor se aprovecha para calentar el flujo de hidrógeno. Con éste método se conservó el vapor y se aprovecha al máximo la energía.

Las presiones usadas en el desarrollo de éste proceso fueron de 75 y 150 psig, que se usaron en dos ejemplos.

La presión de 150 psig, se utilizó en un sistema en el cual se trabajó con hidrógeno impuro y con un gas recirculado que contenía más del 50% de nitrógeno, se observó que con la presión alta se simplificó la recuperación del producto.

Se utilizarón temperaturas de 275°C a 300°C en los ejemplos indicados. En un caso la temperatura se fué elevando a medida de que el catalizador se deactivaba, los incrementos de temperatura fuerón de 40°C, con ésta técnica, se mantenía en un 100% la conversión de nitrobenzeno por largos períodos de tiempo.

Se mencionan algunos catalizadores en la patente en la que se menciona que tiene un contenido de cobre de un 10% a un 18% depositado en Alumina activa, éste se uso en las 2 experiencias. Se probó también otro tipo de soporte como Magnesio y Silica, el cual resultó adecuado. Se añadieron óxidos de cromo, zinc, bario

y Molibdeno en pequeñas cantidades al catalizador, éstos actúan como promotores de la reacción.

La vida del catalizador de cobre se reportó que necesitaban una regeneración cada 17 o 26 días y una vida total de 7 meses.

Las partículas del catalizador tienen un diámetro promedio de 0.2 a 0.3 mm. La conservación y el cuidado que se tenga con las partículas del catalizador repercute directamente en la economía del proceso.

V-2.- HALCON INTERNATIONAL INC.

Con las innovaciones tecnológicas que se le hicieron a éste proceso, se superaron los problemas que se tenían en cuanto - al bajo rendimiento del producto y la lenta velocidad de reac---ción, además de la recuperación de los productos que no se alcanzan a convertir.

Esta compañía desarrolló una serie de catalizadores, so---portados en alumina, los cuales tienen una excelente actividad - y un largo período de vida, por lo que se obtiene un gran rendi---miento en la conversión de fenol.

Se simplificó la operación de purificación, la cual permite la separación de anilina y fenol en una simple columna de deslación.

Otra ventaja de éste proceso, es que el reactor opera a - temperatura y presión bajas con lo que el equipo sufre un dete---rioro mínimo, ya que en los sistemas en los cuales se trabaja -- con fenol, éste resulta que es muy corrosivo a altas temperatu---ras.

Los costos capitales para ésta ruta, son un cuarto del -- equivalente de la capacidad de la tecnología que se sigue para - obtener anilina por la vía de nitrobenzeno, por lo cual hace ----

atractivo al proceso, a pesar de los costos más elevados de las cargas, el calor de reacción se calcula a 2.4 kcal/g mol para las condiciones del reactor, ésta pequeña cantidad de energía exótermica, permite el uso de un reactor adiabático de lecho empacado, sin enfriamiento interno.

Con el uso de altas concentraciones de amoniaco y fenol, se tiene un aumento en la temperatura, esta temperatura es necesaria para darle una mayor actividad al catalizador, con lo cual se disminuye el tiempo de residencia en el reactor.

V-3.- PROCESO DE REDUCCION ELECTROQUIMICA
DEL NITROBENCENO.

- 1.- En el matraz de tres bocas se pone un volumen constante de mercurio.
- 2.- Se adicionan simultaneamente el catolito y el anolito a las celdas respectivas (A) y (B), que están separados por la membrana porosa (C).
- 3.- Se coloca el electrodo de platino (J) en el anolito.
- 4.- El contacto con el cátodo (mercurio) se hizo con un electrodo con punta de platino (G).
- 5.- El contacto se hizo con un rectificador (K), se fijó la intensidad de corriente que se suministró al circuito.
- 6.- Cerrado el circuito se dió principio a la primera parte de la reacción a la que se le llama electrolisis preeliminar en donde se obtiene desprendimiento de hidrógeno en el cátodo y formación de burbujas se inició la agitación, para tener una concentración uniforme en todo el volumen del católito, la electrolisis preeliminar se hace por un período determinado.
- 7.- Terminada la electrolisis preeliminar se agregó lentamente una mezcla de etanol - nitrobenceno al catolito, por medio de un embudo de seguridad (D), terminada la adición de la mezcla-

se continua la electrolisis, durante el tiempo que se considere necesario para que se efectue la reacción, observandose los cambios de temperatura y color que ocurren durante la reacción.

REDUCCION ELECTROLITICA DE NITROBENCENO
PARA LA OBTENCION DE ANILINA.

La reducción electroquímica del nitrobenzeno se efectuó en soluciones acidas, usando como cátodo mercurio y como disolvente del nitrobenzeno se uso etanol.

Material usado.

Matraz de tres bocas con capacidad de un litro, unido a un vaso de precipitado de 200 ml. por medio de una membrana porosa.

Motor.

Agitador.

Electrodo de platino (malla) altura 6 cm. diam 3 cm. esp-
1 mm.

Mercurio Metálico.

Tripie.

Rectificador de corriente.

Embudo de seguridad.

Alambre de cobre.

Experimentación.

En esta etapa de experimentación se trata de evaluar en que concentración de catolito, se obtiene una mejor reacción, para aprovechar el hidrógeno que éste nos va a proporcionar así co

mo observar la influencia de la intensidad de la corriente en la reacción.

Para cada caso el volúmen de catolito será el mismo, para concentraciones 2N y 3N de ácido sulfúrico, variando al mismo -- tiempo la concentración del nitrobenzeno.

Para todos los experimentos hechos, el área del electrodo así como la intensidad de la corriente se mantienen constantes.

Se debe hacer notar que el nitrobenzeno empleado, se obtuvo en el laboratorio por activación eléctrica.

La electrólisis preeliminar se efectua a temperatura constante, con desprendimiento constante de hidrógeno en la superfi- cie del cátodo y agitación continua.

Terminada la electrólisis previa, se añadió la mezcla de- etanol - nitrobenzeno al catolito. Observandose que éste toma un color amarillo verdoso, y aumentando la temperatura en 3°C, con- forme transcurre la electrólisis la temperatura va aumentando, = teniendo un aumento total de 5°C, después del cual la temperatu- ra se mantiene constante, el desprendimiento de hidrógeno se mantiene constante durante el transcurso de toda la reacción.

En el transcurso de la reacción se observa un cambio de - coloración, tomando un color final de amarillo claro.

Condiciones del Experimento.

I - 0.6 Amp.

Volumen de etanol 180 ml

Volumen de nitrobenzeno 20 ml

Volumen de católito 500 ml sol 2N ac. Sulfúrico.

Volumen de anólito 200 ml sol 20% ac. Sulfúrico.

Tiempo total de reacción después de la electrólisis preliminar 3 horas 30 minutos.

Tiempo de electrólisis preliminar 30 minutos.

Como el producto obtenido se encuentra mezclado con los productos de reacción (agua, alcohol etílico, ácido sulfúrico y anilina), su identificación se hace por medio de una reacción coloreada. Obtenida la solución coloreada se hace una análisis espectrofotométrico.

Reacción de Identificación.

La anilina en solución acuosa es coloreada por el dicromato de potasio y el ácido sulfúrico primero en rojo, luego en azul y finalmente en negro.

Análisis.

Debido a que el producto que se desea obtener se oxida fá

cilmente, se tiene la necesidad de separar los electrodos mediante la membrana porosa, para evitar que los productos que se forman en uno y en otro electrodo reaccionen entre si. Dicha membrana debe ser lo suficientemente porosa para permitir el paso de los iones, pero resistente a la difusión de materiales orgánicos, la distancia entre los compartimientos del catolito y anolito debe ser las más pequeñas posible para evitar un aumento en la resistencia de la celda.

Electrolito.- Debe ser un buen conductor, además de que se debe buscar la concentración óptima, ya que el curso de la reacción depende de la acidez de éste.

Solubilidad del nitrobenceno.- Siendo poco soluble en agua, es necesario el uso de alcohol etílico para aumentar su solubilidad en el electrolito.

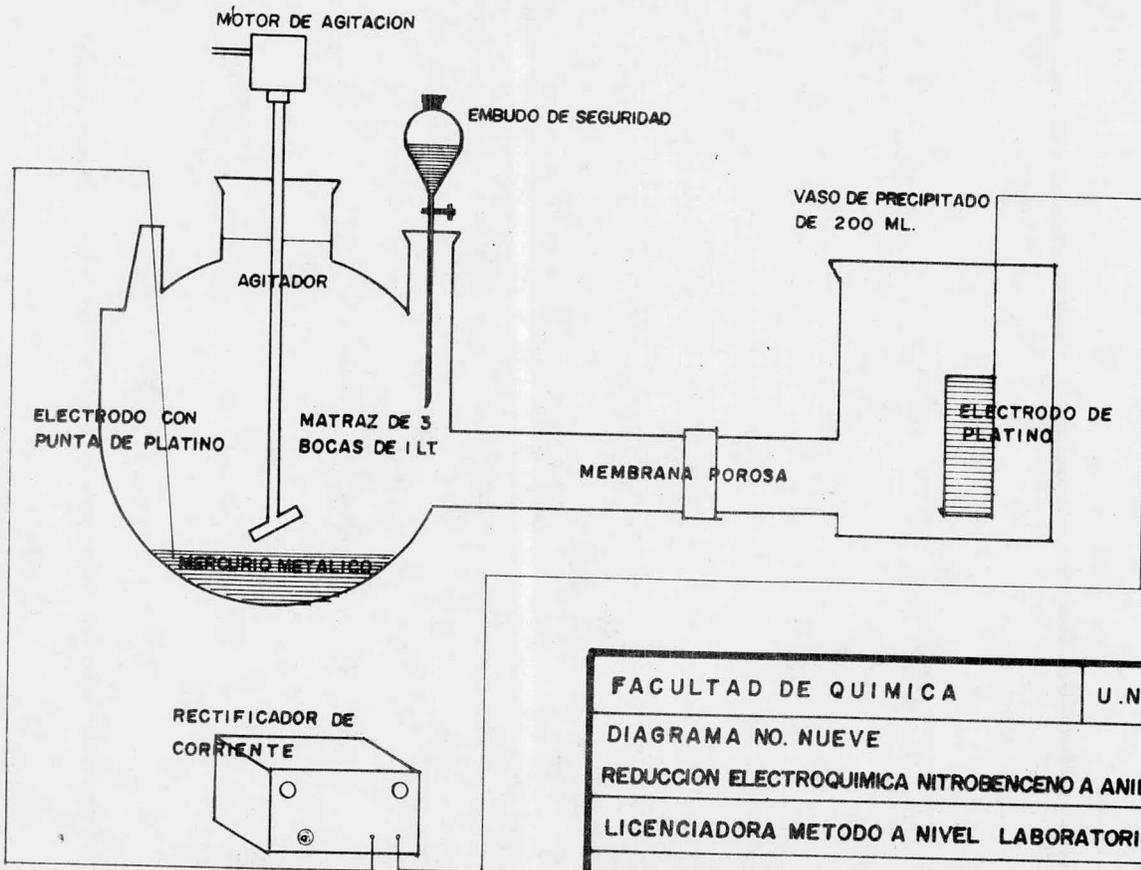
Materiales del cátodo.- Este puede modificar el curso y la velocidad de la reacción, puesto que mientras más alto es el sobrepotencial de un gas en un electródo, más rápida y completa será la reacción, y en éste casose trata de aprovechar el hidrógeno que se desprende en la superficie del mercurio, ya que éste es un metal de alto sobrepotencial y posee la habilidad reductora deseada.

Corriente.- La cantidad de corriente así como el tiempo de

reacción son importantes por su influencia en la temperatura, ya que una gran cantidad de corriente y prolongada electrolisis ocasiona calentamiento al electrólito, modificando la velocidad de reacción, así como la destrucción del producto de reacción, debido a la migración del electrodo opuesto.

Potencial.- Aparentemente el voltaje estará en función -- del electrodo que se utilice como cátodo.

Agitación.- Es un factor necesario para mantener una alta concentración de nitrobenceno en la superficie del electrodo.



FACULTAD DE QUIMICA

U.N.A.M.

DIAGRAMA NO. NUEVE

REDUCCION ELECTROQUIMICA NITROBENCENO A ANILINA

LICENCIADORA METODO A NIVEL LABORATORIO

RODRIGUEZ DE LA GARZA NAPOLEON

C A P I T U L O V I

A N A L I S I S D E C O S T O S

VI.- ANALISIS DE COSTOS.

De acuerdo con los métodos existentes para la manufacturación de anilina, se seleccionan tres procesos diferentes, para analizar el costo de producción de cada uno de ellos a diferentes capacidades.

Los datos de proceso dentro de límites de batería que se requieren para determinar los costos de producción, se estiman en términos de valores esperados.

El análisis económico, que se hace para éstos procesos, se reporta en una gráfica de capacidad vs. costo.

Para evaluar la inversión de una planta de anilina, se consideran:

- a) Capital fijo.
- b) Capital de trabajo.
- c) Costo total de materias primas.
- d) Costo total de Servicios.
- e) Costo total laboral.
- f) Costos fijos.
- g) Gastos generales.

a) El Capital Fijo se obtiene de los reportes hechos por las plantas para un determinado año y puede actualizarse-

mediante los Indices, que se tengan de acuerdo con las condiciones económicas que prevalezcan en el momento que se desea hacer el cálculo.

El Capital de Trabajo se calcula considerando la Inversión en:

- 1.- Materias primas.
- 2.- Producto Terminado.
- 3.- Cuentas por Cobrar.
- 4.- Saldos.

Costos de Materias Primas:

Se obtiene de acuerdo a los balances de materia y tomando en cuenta el rendimiento del proceso.

Costo de Servicios.- Se obtienen por medio de Balances de Materia y Energía, o de los datos publicados por los licenciadores de los procesos.

Costo Laboral.- Mano de obra y supervisión, éste está en función del número de personal requerido.

Costos Fijos.

Depreciación.

Equipo (10 años)

Edificios (20 años)

Intereses.

Seguro e Impuesto.

Gastos Generales.- En éste concepto se consideran las --
erogaciones hechas por: control, seguridad y servicios a la plan
ta en general.

Producto: Anilina
 Capacidad: 30,000 ton/año.
 Inv. a Lím. de Bat. \$480 000 000.00

Proceso Halcon
 Obt. de Anilina de
 Benceno Vía Fenol.

Mat. Primas

Benceno	\$ 960.00	Ton.	82,080,000.00
Propileno	\$ 4 000.00	Ton.	32,393,335.00
Amoniaco	\$ 2 712.00	Ton.	9,040,000.00
Hidrógeno	\$ 36.20	MSCF	753,335.00
Calizador y prod. Quim.			<u>3,767,000.00</u>

128,033,670.00

Servicios

Vapor	8,287,000.00
Agua de Enfriamiento	753,400.00
Electricidad	3,767,000.00
Combustible	<u>1,506,600.00</u>

14,314,000.00

Mano de obra y Supervisión 7,400,000.00

Costo del Capital

Interés, Seguro, Imp. y Dep. 52,416,000.00

Costo Total de Producción 202,163,670.00

Gastos generales de planta 4,337,948.00

Costo del Capital x 0.08276 206,501,618.00

Precio por Kg. \$ 6.84

Producto: Anilina

Proceso: Halcon

Capacidad anual: 45 000 Ton/año

Obt. de Anilina a

Inv. a Lím. de Bat. 620,000.000.00

partir de Benceno -

Vía Fenol.

Mat. Primas

Benceno \$ 960.00 Ton.	123,120,000.00
Propileno \$ 4 000.00 Ton.	48,550,000.00
Amoniaco \$ 2 712.00 Ton.	13,560,000.00
Hidrógeno \$ 36.20 MSCF	1,130,000.00
Catalizar y Prod. Quim.	<u>5,650,000.00</u>
	192,050,000.00

Servicios

Vapor \$ 150 Ton.	12,430,000.00
Agua de Enf. m ³ \$ 0.25	1,120,000.00
Electricidad KW h \$ 0.42	5,650,000.00
Combustible MM BTU \$ 50.85	<u>2,260,000.00</u>
	21,470,000.00

Mano de obra y Supervisión 8,200,000.00

Costo de Capital (fijo)

Interés, Seguro, Imp. Dep. 67,704,000.00

Costo total de producción 289,424,000.00

Gastos Generales de Planta 5,603,183.00

Costo del Capital x 0.08276 295,027,183.00

Precio por Kg. \$ 6.56



Producto: Anilina

Proceso: Obt. de

Capacidad anual: 90 000 Ton/año

Anilina a partir

Inv. a Lím. de Bat. 900,000.000.00

de benceno Vía Fe
nol.

Mat. Primas

Benceno	\$ 960,00 Ton.	246,240.000.00
Propileno	\$ 4 000.00 Ton.	97,180.000.00
Amoniaco	\$ 2 712.00 Ton.	27,120.000.00
Hidrógeno	\$ 36.20 MSCF	2,260.000.00
Catalizador y Prod. Químicos		<u>11,300.000.00</u>
		384,100.000.00

Servicios

Vapor \$ 150.00 ³ Ton.	24,860.000.00
Agua de Enf. m ³ \$ 0.25	2,260.000.00
Electricidad KW-h \$ 0.42	11,300.000.00
Combustible MM BTU \$ 50.85	<u>4,520.000.00</u>
	42,940.000.00

Mano de obra y supervisión 9,040.000.00

Costo del Capital

Interés, Seguro e Impuesto y Dep. 76,840.000.00

Costo total de producción 512,920.000.00

Gastos laborales de planta

del Costo Lab. 5,424.000.00

518,344.000.00

Precio por Kg. \$ 5.76

Producto: Anilina

Proceso: Halcon

Capacidad: 30,000 Ton/año

Obt. de Anilina -

Inv. a Lim. de Bat. 90,000.000.00

a partir de fenol.

Mat. Primas

Fenol \$ 10,453.00 Ton.	131,834,000.00
Amoniaco \$ 2,712.00 Ton.	9,040,000.00
Hidrógeno \$ 36.20 MSCF	754,000.00
Catalizador y Prod. quim.	<u>3,767,000.00</u>
	145,395,000.00

Servicios

Vapor \$ 150.00 Ton.	8,287,000.00
Agua de Enfriamiento m ³ \$ 0.25	753,000.00
Electricidad KW-h \$ 0.42	3,767,000.00
Combustible MN BTU 50.85	<u>1,506,000.00</u>
	14,313,000.00

Mano de Obra y Supervisión	5,840,000.00
----------------------------	--------------

Costos fijo del Capital

Interés, Imp. Dep. Seguro	<u>9,830,000.00</u>
---------------------------	---------------------

Costo total de producción	175,378,000.00
---------------------------	----------------

Gastos Generales de Planta	813,530.00
----------------------------	------------

0.08276 x Costo de Capital	176,191,530.00
----------------------------	----------------

Precio por Kg. \$ 5.88

Producto: Anilina	Proceso: Halcon
Capacidad anual: 45,000 Ton/año	Obt. de Anilina a par-
Inv. a Lím. de Bat. \$ 129,500,000.00	tir de fenol.

Mat. Primas

Fenol \$ 10,453 Ton.	197,750,000.00
Amoniaco \$ 2,712 Ton.	13,560,000.00
Catalizador y prod. Químicos	<u>1,130,000.00</u>
	212,440,000.00

Servicios

Vapor \$ 150 Ton.	11,300,000.00
Agua de enfriamiento	1,130,000.00
Electricidad	1,130,000.00
Combustible	<u>1,130,000.00</u>
	14,690,000.00

Mano de obra y

supervisión	6,240,000.00
-------------	--------------

Costo del Capital (fijo)

Imp. Interés, Seguro Dep.	14,141,400.00
---------------------------	---------------

Costo total de producción	247,511,400.00
---------------------------	----------------

Gastos generales de planta

0.08276 x Costo de Cap.	<u>1,170,343.00</u>
	248,681,743.00

Precio por Kg. = 5.53

Producto: Anilina	Proceso: Obt. de Anilina a partir de fenol.
Capacidad: 90,000.00 Ton.	
Inv. a Lim. de Bat. 169,500,000.00	

Mat. Primas

Fenol \$ 10,453.00 Ton.	395,500,000.00
Amoniaco \$2,712.00 Ton.	27,120,000.00
Catalizador y Prod. Químicos	<u>2,260,000.00</u>
	424,880,000.00

Servicios

Vapor \$ 150.00 Ton.	22,600,000.00
Agua de enfriamiento m ³ \$ 0.25	2,260,000.00
Electricidad \$ 0.42 KW-h	2,260,000.00
Combustible 50.85 MM BTU	<u>2,260,000.00</u>
	29,380,000.00

Mano de Obra y Supervisión	6,780,000.00
----------------------------	--------------

Costo de Capital	15,820,000.00
------------------	---------------

Costo total de Producción	476,860,000.00
---------------------------	----------------

Gastos Generales de Planta	
----------------------------	--

0.08276 x Costo de Capital	<u>1,309,263.00</u>
	478,169,263.00

Precio por Kg. \$ 5.31	
------------------------	--

Prod. Anilina	Proceso: Obt. de Ani
Capacidad anual: 30,000 Ton/año	lina a partir de Ni-
Inv. a Lím. de Bat. 280,000.000.00	trobenceno.

Mat. Primas

Benceno \$ 960 Ton.	82,080,000.00
Acido cítrico 98% \$ 5 5 700.00 Ton.	32,393,300.00
Hidrógeno \$ 36.20 MSCF	15,067,000.00
Catalizador y Prod. Químicos.	<u>1,506,600.00</u>
	131,046,900.00

Servicios

Vapor \$ 150 Ton	<u>1,506,600.00</u>
Agua de enfriamiento \$ 0.25 m ³	755,000.00
Electricidad KW-h \$ 0.42	755,000.00
Combustible \$ 50.85 MM BTU	<u>1,506,400.00</u>
	4,523,000.00

Mano de obra y supervisión	8,200,000.00
----------------------------	--------------

Costo de capital (laboral)

Interés, Seguro, Imp. Dep.	30.576,000.00
----------------------------	---------------

Costo total de producción	174,345,900.00
---------------------------	----------------

Gastos generales	<u>2,530,469.00</u>
------------------	---------------------

Costo de Capital x 0.08276	176,876,369.00
----------------------------	----------------

Precio por Kg. \$ 5.90

Producto: Anilina	Proceso: Obtención de
Capacidad anual: 90,000 Ton/año	Anilina a partir de -
Inv. a Lím. de Bat. 600,000,000.00	Nitrobenceno.

Mat. Primas

Benceno \$ 960.00 Ton.	246,240,000.00
Acido cítrico 98% 5 700.00 Ton	97,180,000.00
Hidrógeno \$ 36.20 MSCF	45,200,000.00
Catalizador y Prod. Químicos	<u>4,520,000.00</u>
	393,140,000.00

Servicios

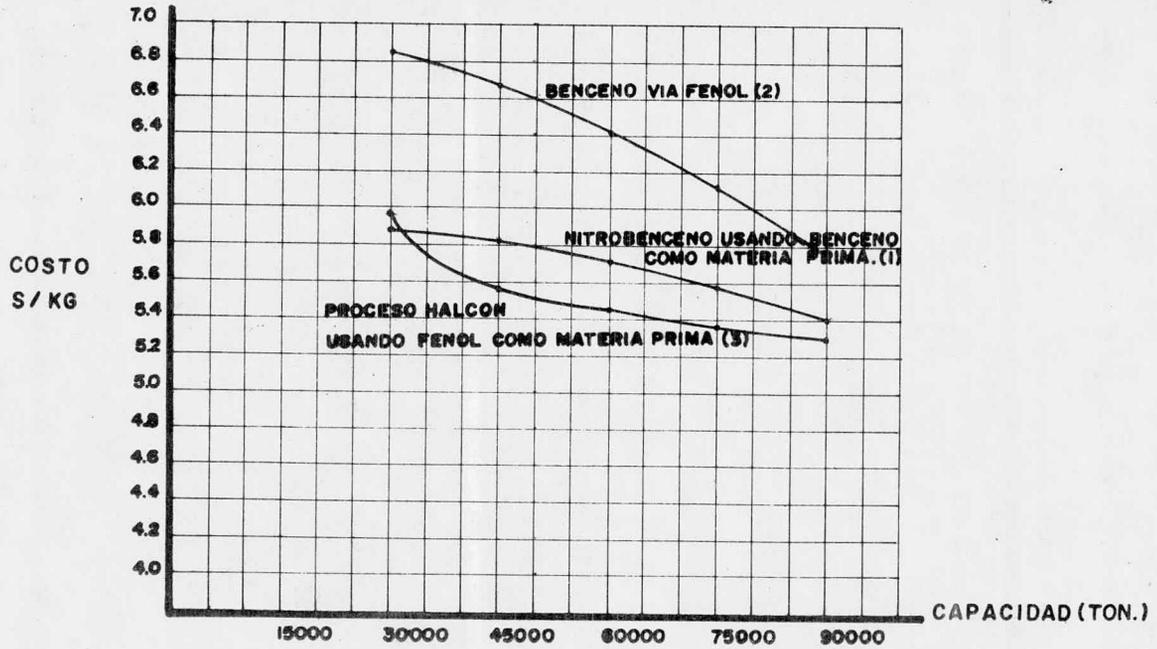
Vapor \$ 150 Ton.	4,520,000.00
Agua Enfriamiento m ³ \$ 0.25	2,260,000.00
Electricidad KW-h \$ 0.42	2,260,000.00
Combustible 50.85 MM BTU	<u>4,520,000.00</u>
	13,560,000.00

Mano de Obra y Supervisión	9,040,000.00
----------------------------	--------------

Costo del Capital

Interés, Seguro e Imp.	65,540,000.00
Costo total de producción	481,280,000.00
Gastos Generales	<u>5,424,000.00</u>
0.08276 x Costo del Capital	486,704,000.00

Precio por Kg. \$ 5.40



- 1.- PROCESO:
NITROBENCENO DE BENCENO (REDUCCION DE NITROBENCENO TON/AÑO)
- 2.- PROCESO:
ALKILACION DE BENCENO (AMONOLISIS DE FENOL)
- 3.- PROCESO:
AMONOLISIS DE FENOL HALCON

FACULTAD DE QUIMICA	U.N.A.M.
DIAGRAMA NO. ONCE.	
GRAFICA NO. DOS	
COSTO VS. CAPACIDAD.	
RODRIGUEZ DE LA GARZA NAPOLEON	

X

C A P I T U L O V I I .

C O N C L U S I O N E S .

VII.- CONCLUSIONES.

1.- Existen actualmente varias compañías licenciadoras, - que cuenten con patentes de procesos para la manufacturación de anilina; utilizando como materia prima: Nitrobenceno, los que si guen la ruta de la reducción del nitrobenceno y fenol los que ob tienen anilina a partir de la amonólisis del fenol. El otro mét do que existe es el que utiliza la amonólisis del clorobenceno - pero éste, está descontinuado actualmente por resultar antieconó mico.

2.- Los procesos comerciales que operan actualmente y que siguen el método de reducción del nitrobenceno, tienen como dife rencia el tipo de reactor usado, ya que unos utilizan.

a).- Reactor de lecho fluidizado.

b).- Reactor de lecho fijo (Empacado).

Cuando se utiliza el reactor de lecho fluidizado, la reac ción ocurre en fase líquida, mientras que en los sistemas de lecho empacado se efectúa en fase gaseosa.

Halcon International Inc. Utiliza el fenol y amoníaco como materias primas usando un reactor tubular adiabático con un cata lizador selectivo.

3.- En los procesos catalíticos, se considera al catalizador como un factor que influye en la economía del proceso, ya que cuando se deactiva baja el rendimiento del producto, por lo cual se requiere una regeneración o el cambio total del catalizador, - con lo que se incrementan los costos de producción.

Para mantener la actividad del catalizador se controla perfectamente la temperatura de reacción y la concentración de los reactivos, así mismo se debe cuidar el contenido de azufre de los reactivos que se alimentan, ya que estas sustancias envenenan al catalizador.

C A P I T U L O V I I I .

B I B L I O G R A F I A .

- 1.- L.F. Albright, F.H. Van Munster, J.C. Forman.
"Continous Process for reducing nitroaromatics to aromá-
ties amines". Chemical Engineering. P. 251 - 259. Nov.-
de 1967.
- 2.- Monfred Gans. " Which route to aniline ". Hydrocarbon
Processing. P. 145 - 150. Nov. de 1976.
- 3.- Mitchell Becker, J.L. Rusell. " Aniline from phenol ".
Chemical Engineering. P. 42 - 43. Abril 2 de 1973.
- 4.- Faith Keyes Clark. "Aniline". Industrial Chemicals.
John Wiley and Son. Third edition. P. 101 - 107.
- 5.- O.C. Karkalits, Jr., C.M. Van Derwaart, F.H. Megson.
"Aniline". Industrial and Enginnering Chemistry. P.
225, vol. 40 No. 11. Nov. de 1961.
- 6.- Scientific Design Co. " Aniline ". Hydrocarbon Proce-
ssing. P. 105. Nov. de 1973.
- 7.- LONZA/ First Chemical Corp. "Aniline". Hidrocarbon -
Processing. P. 131. Nov. de 1977.
- 8.- Peter W. Sherwood. " Raw materials for synthetic rubber "
Industrial and Eginnering Chemistry. P. 31 vol. 55. -
Marzo de 1963.
- 9.- Ralph Landau " The Chemical Plant ". Reinhold Publishing-
Corp. P. 27 - 57.
- 10.- P. H. Groggins / Robert S. Kapner. Unit Processes In Orga
nic Syntesis. Fifth. edition. Mc Graw Hill. 1958. QD 202
67
- 11.- Morrison and Boyd. 3th. Edition. Allyn and Bacon Inc.
- 12.- Encyclopedia of Science and Technology. Mc Graw Hill.
P. Tomo I; 340 - 341. 432 - 433.

- 13.- Kirk Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. second -
edition. Vol. II P. 411 - 419.
- 14.- Rakeff. Henry, N. C. Rose. Química Organica Fundamental.
Limusa - Wiley.
- 15.- Anuario de la industria quimica mexicana. 1976.