

UNIVERSIDAD DE INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA
CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA



**PROCESOS ACTUALES DE PRODUCCIÓN DE
ANILINA Y SELECCIÓN DE UNA RUTA DE
SÍNTESIS ALTERNATIVA**

TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

Para optar el grado de bachiller en Ingeniería Química

AUTOR(ES)

Sergio Ivan Bugosen Tannous (ORCID: 0000-0003-4278-6542)

ASESOR(ES)

Francisco Tarazona-Vásquez (ORCID: 0000-0003-1852-9335)

Lima – Perú

2020

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
RESUMEN	7
ABSTRACT	8
INTRODUCCIÓN	9
CAPÍTULO I	11
OBJETIVOS	11
1.1. Objetivo General.....	11
1.2. Objetivos Específicos	11
CAPÍTULO II.....	12
MARCO TEÓRICO	12
2.1. Tecnología de obtención de anilina a partir de la nitración del benceno	12
2.2. Historial de accidentes debido a la ruta de síntesis actual de anilina	14
CAPÍTULO III	16
ESTADO DEL ARTE	16
3.1. Tecnología de obtención de anilina a partir de amoníaco y benceno	16
3.2. Tecnología de obtención de anilina a partir de la hidroxilamina	17
3.3. Tecnología de obtención de anilina a partir del fenol en fase vapor	19
3.4. Tecnología de obtención de anilina a partir del fenol en fase líquida	20
3.5. Resumen del estado del arte	22
CAPÍTULO IV	23
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23

4.1. Selección de la ruta de síntesis de anilina	23
4.2. Seguridad inherente de los procesos.....	25
CONCLUSIONES.....	27
AGRADECIMIENTOS.....	28
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	29
ANEXOS	35

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 3.1. Comparación entre las distintas rutas de obtención de anilina a partir de la aminación directa de benceno con amoniaco.....	16
Tabla 3.2. Resumen de las rutas de síntesis de anilina con potencial de viabilidad económica	22
Tabla 3.3. Análisis multi-criterio de las rutas de síntesis de anilina	24
Tabla 3.4. Índice de seguridad de la nitración del benceno, el proceso Halcon y la ruta seleccionada	25

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1. Esquema básico de la síntesis convencional de anilina	12

ÍNDICE DE ANEXOS

	Pág.
Anexo 1: NFPA 704 del dinitrofenol, ácido pícrico, dinitrobenceno y nitrobenceno	35

RESUMEN

La anilina es un compuesto fundamental en la economía actual debido a que es la materia prima requerida para la producción de espumas de poliuretano, utilizadas en automóviles y construcciones civiles. Debido a esto, el mercado de anilina está valorizado en 11 500 millones de dólares al 2016 y se pronostica que crecerá con una tasa anual de 6.5%, lo que implica que las compañías deben ampliar la capacidad productiva de sus plantas. Sin embargo, el proceso actual para producir anilina es peligroso debido a que requiere de cantidades significativas de ácido sulfúrico y ácido nítrico. Adicionalmente, genera subproductos inestables y explosivos. La combinación de estas condiciones operativas ha causado accidentes fatales. Por ende, es necesario el modelamiento, la simulación y la evaluación de un proceso más seguro para la producción de esta molécula. En el presente trabajo de investigación, se realiza una revisión de los procesos actuales de producción de anilina con el propósito de seleccionar una ruta alternativa que presente potencial de viabilidad económica y una mayor seguridad inherente.

PALABRAS CLAVE:

Producción de anilina; seguridad de procesos; diseño de procesos.

ABSTRACT

CURRENT ANILINE PRODUCTION PROCESSES AND SELECTION OF AN ALTERNATIVE SYNTHESIS ROUTE

Aniline is an essential bulk chemical in today's economy as it is the precursor to polyurethane foams used in construction and automobile industries. Because of this important application, the aniline market is valued at USD 11,500 million as of 2016 and it is projected to grow with an annual rate of 6.5%. Given this upcoming challenge, the current companies will have to revamp their facilities or build new production plants in order to meet the ever increasing aniline demand. However, expanding the aniline supply represents a potential risk due to the fact that the aniline production process currently used is highly hazardous, as it employs significant amounts of sulfuric and nitric acid. Additionally, it generates unstable and explosive byproducts. These operating conditions have caused fatal accidents throughout history. Given the aforementioned problem, it is of paramount importance to model, simulate and evaluate a safer alternative for aniline production. In the present research project, a state of the art research on current aniline synthesis routes is developed with the ultimate purpose of selecting an interesting and alternative process with the greatest potential for economic viability and inherent safety.

KEYWORDS:

Aniline production; process safety; process design.

INTRODUCCIÓN

La anilina es un compuesto orgánico que se utiliza como precursor en la síntesis de una amplia variedad de colorantes de interés para la industria textil, como el índigo y la indulina, así como para la síntesis de medicamentos de importancia para la industria farmacéutica, como el paracetamol, la sulfadiazina y la sulfapiridina [1].

Sin embargo, su aplicación más importante radica en la síntesis de espumas de poliuretano, las cuales son usadas como aislamiento en edificios para reducir las fugas de aire y disminuir el consumo de energía en equipos de calefacción y refrigeración. Asimismo, estas espumas se utilizan ampliamente en automóviles ya que sirven como aislamiento para brindar protección a los pasajeros contra el ruido y calor de los motores [2]. Debido a estas importantes aplicaciones de la anilina como molécula precursora, su mercado está valorizado en 11 500 millones de dólares y su demanda está en constante crecimiento a una tasa anual de 6.5% [2], la cual indica que es necesario incrementar su oferta mediante la ampliación de la capacidad productiva de las plantas existentes o la construcción de nuevas plantas de producción.

No obstante, el incremento en la capacidad productiva de anilina constituye un riesgo debido a la peligrosidad de la ruta de síntesis utilizada actualmente, la cual involucra el uso de ácidos fuertes en elevadas concentraciones (ácido sulfúrico y ácido nítrico) y la formación de subproductos inestables y explosivos como el dinitrofenol, el ácido pícrico, el dinitrobenceno y el nitrobenceno [3]–[5] (Ver Anexo 1), condiciones que han causado múltiples accidentes fatales a lo largo de la historia. Entre estos, los más destacados son los ocurridos en EE.UU (1960) y China (2005), donde fallecieron en total 22 personas y 368 resultaron heridas [6], [7].

Por ende, para incrementar la oferta de anilina sin comprometer la salud y la vida de las personas que trabajan en la planta o cerca de esta, es importante implementar un proceso que cumpla con el principio de la sustitución de la seguridad de procesos [8], que trata

acerca de reemplazar la cantidad de insumos peligrosos por otros que no representen tantos posibles riesgos, eliminando así la fuente del peligro en lugar de intentar controlarla implementando un mayor número de barreras de seguridad al proceso.

En el presente trabajo de investigación se hace una revisión de los procesos actuales de producción de anilina y se selecciona la ruta de síntesis que presente el mayor potencial de viabilidad económica y seguridad inherente a fin de que las empresas puedan producir anilina con un menor riesgo de que ocurran accidentes industriales.

CAPÍTULO I

OBJETIVOS

1.1. Objetivo General

- Seleccionar una ruta alternativa de síntesis de anilina con potencial de viabilidad económica y seguridad inherente.

1.2. Objetivos Específicos

- Explicar los procesos actuales de producción de anilina.
- Comparar la seguridad inherente entre los procesos actuales de producción de anilina y el proceso seleccionado.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

En este capítulo se presenta la descripción del proceso actual de obtención de anilina, enfatizando en sus características técnicas y de seguridad de procesos. Asimismo, se especifican ciertos accidentes industriales que han ocurrido a lo largo de la historia debido a este proceso.

2.1. Tecnología de obtención de anilina a partir de la nitración del benceno

La anilina se produce industrialmente mediante la hidrogenación catalítica del nitrobenzeno, el cual se sintetiza en un paso previo mediante la nitración exotérmica del benceno con ácido nítrico (65% en peso) en presencia de ácido sulfúrico (70% en peso) como catalizador [9], como se muestra en la Figura 2.1. Este proceso de producción de anilina es utilizado por el 85% de las empresas del rubro a nivel mundial [10], mientras que el porcentaje restante sintetiza la anilina a partir de métodos alternativos que se explican en el Capítulo 3.

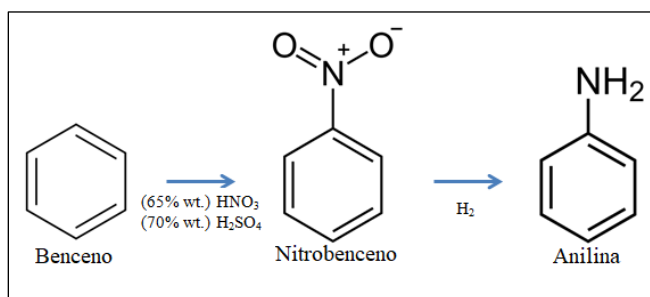


Figura 2.1. Esquema básico de la síntesis convencional de anilina. Fuente: [9].

La síntesis de nitrobenzeno puede ser llevada a cabo de manera isotérmica o adiabática, ambas de forma continua [11].

En la reacción isotérmica se carga el benceno, el ácido nítrico y el ácido sulfúrico en un tanque agitado y la mezcla se deja reaccionar con un tiempo de residencia de 2 – 4 h

[12]. El reactor cuenta con una chaqueta o serpentín de enfriamiento para evitar un incremento en la temperatura de reacción que propicie la formación de subproductos explosivos como el dinitrobenceno, el dinitrofenol y el ácido pícrico.

Sin embargo, la desventaja más importante de este proceso es que lograr una disposición tecnológica que permita un alto rendimiento de nitrobenceno, seguridad y una buena economía global no es simple, ya que existen dos características contradictorias: (1) el contacto intensivo de fases mejora la velocidad de reacción y (2) una mayor velocidad de reacción está relacionada con la mayor generación de calor [13], lo que eleva la peligrosidad de la operación y el costo de implementación de barreras de protección al proceso si se decide por incrementar el contacto de las fases; si se decide por lo contrario, entonces la productividad y rendimiento de nitrobenceno disminuye, afectando la economía de la empresa.

Para optimizar este proceso isotérmico existen distintas tecnologías que son utilizadas para producir el nitrobenceno adiabáticamente, como la Tecnología DuPont, Tecnología Meissner, Tecnología NORAM y la Tecnología Plinke, cuyos objetivos comunes son lograr una mejor dispersión del benceno en la fase acuosa, reconcentrar el ácido sulfúrico, disminuir tiempos de residencia e incrementar la selectividad por el nitrobenceno [13]. Sin embargo, la fuente de peligro no se elimina en ninguno de estos procesos, lo cual incumple con el principio de sustitución de la seguridad de procesos.

Una vez que se sintetiza el nitrobenceno, este se convierte a anilina mediante la hidrogenación en fase líquida utilizando catalizadores comerciales (Pt (0,5%) / Pd (4,5%) / Fe (5%) sobre carbono) [9].

Las principales ventajas de la hidrogenación de nitrobenceno son: (1) la tecnología es la más madura y desarrollada actualmente, lo que implica que existe una cantidad significativa de know-how e información al respecto del proceso (datos de cinética, equilibrio L-L y L-V, artículos científicos de optimización, etc.), (2) la conversión de nitrobenceno a anilina alcanza el 100% en un solo paso, (3) alta pureza de anilina, (4) bajo costo de capital, (5) elevada vida útil del catalizador y (6) bajas emisiones ambientales [11].

Aunque la hidrogenación de nitrobenzeno para producir anilina conlleve varias ventajas económicas, técnicas y ambientales, no se puede afirmar lo mismo de la nitración del benceno debido a que sigue representando un peligro por la naturaleza de los compuestos utilizados.

2.2. Historial de accidentes debido a la ruta de síntesis actual de anilina

El 02 de marzo de 1951 en Wakayama, Japón [14], ocurrió una explosión en una columna de destilación de nitrobenzeno debido a la disminución del vacío, causando la muerte de cinco trabajadores. El accidente ocurrió debido a que el dinitrobenzeno, un subproducto de la nitración del benceno, se acumuló en el rehervidor de la columna de destilación alcanzando elevadas concentraciones. Por esta razón, es necesario estudiar el peligro de que se produzca incluso una cantidad muy reducida de subproductos durante la reacción. Sin embargo, si el proceso propuesto no genera subproductos peligrosos, no es necesario hacer dicho estudio y por lo tanto no se invierte dinero en medidas de seguridad relacionadas a ello.

El 04 de octubre de 1960 en Tennessee, Estados Unidos [6], ocurrió una explosión en una columna de destilación de nitrobenzeno, causando la muerte de 16 personas, dañando a 250 y hospitalizando a otras 48 que fueron gravemente afectadas por el incidente. La causa principal de la explosión fue la acumulación de nitrobenzeno en el rehervidor de la columna, la cual ocasionó que la mezcla de agua, ácido nítrico y nitrobenzeno se torne sensible a cualquier perturbación externa. Según la investigación, esta perturbación pudo haber sido causada por el encendido de una bomba o el cierre de una válvula, causando finalmente la explosión.

Por otro lado, el 24 de octubre de 1963 en Itabashi, Japón [14], se filtró agua a través de una sección corroída del serpentín de enfriamiento del reactor de síntesis de nitrobenzeno. El agua entró en contacto con el ácido sulfúrico y el ácido nítrico y se produjo una reacción descontrolada, causando que el reactor estalle por el aumento de la presión interna e hiriendo gravemente a doce trabajadores.

Se podría afirmar que como estos accidentes ocurrieron hace más de cincuenta años, hoy en día las empresas han tomado todas las precauciones para no repetir tales casos lamentables. Sin embargo, el 13 de noviembre del año 2005 ocurrió una serie de explosiones en la planta petroquímica N° 101 de China (ubicada en la ciudad de Jilin) causando la muerte de seis personas, hiriendo a setenta y dejando damnificados a más de 10,000 civiles [7]. Según indican las investigaciones, el accidente ocurrió debido al bloqueo de la tubería de salida del reactor de síntesis de nitrobenceno, la cual causó un incremento en la temperatura interna y, finalmente, la descomposición de los subproductos explosivos. Este accidente muestra que son insuficientes los desarrollos tecnológicos que se tengan en cuanto a seguridad de procesos debido a que si no se elimina la fuente del peligro desde la etapa inicial de diseño, el potencial de que ocurra un accidente fatal siempre estará latente.

Por ende, es importante que la producción de anilina no requiera al nitrobenceno como intermediario, evitando así el uso de ácidos fuertes (ácido sulfúrico y ácido nítrico) y el riesgo que se formen subproductos inestables y explosivos. En el siguiente capítulo se evalúan las distintas rutas para sintetizar anilina.

CAPÍTULO III

ESTADO DEL ARTE

En este capítulo se describen los antecedentes de las distintas rutas de reacción para la síntesis de anilina.

3.1. Tecnología de obtención de anilina a partir de amoniaco y benceno

Se han desarrollado procesos de producción de anilina mediante la aminación directa de benceno utilizando amoniaco con el fin de evitar la formación de intermediarios, simplificar el proceso productivo e incrementar la seguridad y la eficiencia atómica, los cuales son algunos principios de la química verde [15]. Sin embargo, la reacción entre el benceno y el amoníaco es termodinámicamente desfavorable, razón por la cual se lleva a cabo en condiciones de operación severas (alta temperatura y presión). Aunque esta ruta de reacción sea selectiva (>95% [9]), el rendimiento por anilina es relativamente bajo y las condiciones de reacción muy costosas, lo que ocasiona que el escalamiento industrial de estos procesos sea económica y técnicamente inviable. A continuación, se muestra una tabla resumen de algunos de los esfuerzos que se han realizado para obtener un alto rendimiento de anilina a partir de la aminación directa de benceno con amoniaco:

Fuente	Catalizador y tipo de reactor	Condiciones de reacción	Rendimiento de anilina
[16]	V-Ni/Al ₂ O ₃ /H ₂ O ₂ Destilación catalítica	T = 80 °C; P = 1 bar; C ₆ H ₆ : NH ₃ : H ₂ O ₂ = 1:3.5:2.5; Tiempo = 3 h	0.1%
[17]	Pt/Ag, Pt/Pd Reactor de membrana	T = 350 - 500 °C; P = 15 - 100 bar; NH ₃ :C ₆ H ₆ > 1; Tiempo = 3 h	20%
[18]	Cu/SiO ₂ , Reactor Batch	T = 60 °C; C ₆ H ₆ : NH ₃ = 1:48; Tiempo = 4 h	5.4%

Tabla 3.1. Comparación entre las distintas rutas de obtención de anilina a partir de la aminación directa de benceno con amoniaco. Fuente: [16]–[18].

Se observa en cada investigación que los rendimientos de anilina son bajos, lo que implica que se debe seguir invirtiendo en investigación y desarrollo para obtener condiciones de reacción que puedan ser llevadas a escala industrial obteniendo beneficios económicos.

3.2. Tecnología de obtención de anilina a partir de la hidroxilamina

Este método consiste en la reacción directa de benceno con hidroxilamina y ha dado resultados prometedores en cuanto a rendimiento, selectividad y condiciones de reacción según Parida [19] y Wang [10].

Parida [19] utilizó un catalizador de zeolita MCM-41 modificado con cobre, el cual es un excelente catalizador para diversas reacciones de importancia industrial, y obtuvo una conversión y selectividad de anilina de 72.2% y 100% respectivamente. Estos valores resultan convenientes para el escalamiento industrial debido a que las operaciones de separación aguas abajo del reactor serían menos costosas.

Tomando como base la ruta de síntesis de anilina investigada por Parida [19], Driessen [20] modeló un proceso industrial de producción de anilina con el objetivo de demostrar su viabilidad económica. Los autores indican que el proceso es económica y técnicamente viable con una tasa interna de retorno del 6% y un periodo de recuperación de ocho años. Sin embargo, esta investigación menciona que el reactor de síntesis de anilina no se pudo modelar precisamente debido a que no se conoce la cinética de reacción, lo que sugiere que sus resultados económicos no son representativos. Asimismo, no se considera la presencia del ácido acético, el cual es necesario para que la hidroxilamina se disuelva y pueda reaccionar según Parida [19]. La ausencia de este medio de reacción en el modelo de Driessen [20] cambia el panorama analizado debido a que se debe considerar el costo unitario del ácido acético y su separación posterior. Debido a estas deficiencias, se considera que aún no se ha estudiado a fondo y eficientemente un proceso industrial de síntesis de anilina distinto al utilizado actualmente (nitración de benceno).

La carencia de datos de cinética en la investigación de Parida [19] conllevó a incertidumbres significativas en la evaluación económica del proceso de producción escalado por Driessen [20]. Para obtener una ley de velocidad, Wang [10] estudió a escala de laboratorio la cinética de la reacción de benceno con hidroxilamina; obteniendo un rendimiento de 73.2% de anilina, una selectividad de 100% en condiciones de reacción moderadas de 80 °C y 1 atm y los parámetros cinéticos necesarios para realizar un correcto modelamiento del reactor. La ruta de síntesis estudiada por Wang [10] es prometedora debido a que no se forman subproductos peligrosos para la salud y el medio ambiente. Asimismo, tiene la conversión más elevada entre las demás investigaciones y no requiere al nitrobenzeno como precursor.

Sin embargo, la desventaja principal de la ruta de síntesis de anilina a partir de hidroxilamina es que esta última es una materia prima costosa cuyas rutas de síntesis son largas, de baja eficiencia atómica y requieren de múltiples unidades de separación debido a la cantidad de intermediarios y subproductos formados [21]–[23].

Además, se debe considerar que la hidroxilamina es un compuesto explosivo e inestable que ya estuvo involucrado en dos accidentes industriales, primero en EE.UU en el año 1999 donde fallecieron cinco personas debido a la explosión de un tanque de almacenamiento de esta sustancia [24] y después en Japón en el año 2000 donde fallecieron cuatro personas, 58 resultaron heridas y dos edificios colapsaron debido a la explosión de una columna de destilación [25]. Es importante recalcar que las causas de ambos accidentes recaen un mismo punto: la hidroxilamina es un compuesto que tiende a descomponerse explosivamente si se encuentra a concentraciones mayores al 50% en peso y a temperaturas cercanas a su punto de ebullición a la presión atmosférica [26]. Asimismo, puede explotar a temperatura ambiente en caso se encuentren iones de hierro en una solución acuosa de este compuesto, lo cual disminuye aún más la seguridad del proceso si se utilizan equipos de acero.

3.3. Tecnología de obtención de anilina a partir del fenol en fase vapor

Este método consiste en la reacción directa de amoníaco con fenol en fase vapor y es utilizado por el 10% de las empresas del rubro a nivel mundial bajo el mecanismo de reacción denominado el Proceso Halcon, el cual se lleva a cabo a 425 °C y a 200 bares en la fase vapor con un catalizador de sílice-alúmina [27].

A pesar de las ventajas del Proceso Halcon, como bajo costo del catalizador y producto de alta calidad [1], el principal inconveniente es que se requieren altas temperaturas y presiones para llevar a cabo la reacción, lo cual disminuye la seguridad del proceso debido a la elevada probabilidad de que ocurra una fuga de alta presión que pueda causar accidentes debido a la naturaleza inflamable y la toxicidad de los compuestos involucrados.

Otra desventaja es que el catalizador se desactiva rápidamente, lo cual eleva los costos operativos por tener que regenerarlo continuamente [3] y, finalmente, se requiere un exceso en la proporción de amoníaco:fenol de 20:1 [27], característica que eleva el costo de capital del reactor y el costo de compresión, reciclo y almacenamiento.

Por lo tanto, con el objetivo de optimizar el proceso Halcon, Ono [28] llevó a cabo la síntesis de anilina a partir de fenol, amoníaco e hidrógeno en fase vapor utilizando un catalizador de Pd soportado en alúmina, obteniendo un rendimiento del 40% y una selectividad del 71.8%. Las condiciones de reacción fueron de 250 °C y 1 atm, condiciones menos severas que las requeridas por el proceso Halcon y que finalmente podrían conllevar a un menor costo de operación y mayor seguridad del proceso.

Sin embargo, la desventaja principal de esta ruta es que la formación de subproductos como ciclohexilamina, ciclohexanona y dicitclohexilamina es más significativa que en el Proceso Halcon, situación que puede incrementar los costos de separación posteriores.

Con el objetivo de incrementar la selectividad del proceso investigado por Ono [28], la investigación de Katada [29] se enfocó en el estudio de distintos catalizadores de zeolita

para determinar cuál brinda la mayor selectividad y conversión del fenol en la fase vapor. Los resultados obtenidos en cuanto al catalizador ZSM-5 fueron prometedores en cuanto a selectividad debido a que se obtuvo un valor de 100% a una temperatura de 625 K. Sin embargo, la conversión del fenol fue de 5%, un valor que no facilita la viabilidad económica del proceso a escala industrial debido a los costos de inventario, separación y recirculación del fenol sin reaccionar.

En resumen, los resultados obtenidos en la investigación de Ono [28] son favorables para el escalamiento industrial y la ruta de síntesis propuesta podría ser competitiva en el mercado aunque su selectividad sea menor que la del Proceso Halcon. Sin embargo, aún es necesario evaluar investigaciones posteriores que se enfocan en mejorar la selectividad mediante la reacción de fenol en fase líquida con distintas moléculas, como se muestra en la siguiente sección.

3.4. Tecnología de obtención de anilina a partir del fenol en fase líquida

En una investigación posterior a la de Katada [29], Mizuno [30] desarrolló una ruta de síntesis de anilina en fase líquida mediante la reacción de fenol con 2-bromo-2-metilpropionamida e hidróxido de sodio en un medio de dimetilacetamida (DMA), obteniendo una conversión del 86%. El autor especifica que esta ruta es segura y económica para el escalamiento industrial, sin embargo, esta afirmación es cuestionable debido a que no se pudo encontrar información en bases de datos de comercio internacional sobre la materia prima requerida (2-bromo-2-metilpropionamida), por lo que es correcto asumir que no se produce a gran escala.

También, se encontró que el insumo DMA tiene un costo de aproximadamente \$20/kg [31], el cual es aproximadamente nueve veces mayor al precio de venta de la anilina [32], lo que sugiere que el proceso quizá no sea rentable a gran escala. Asimismo, la investigación de Mizuno [30] no detalla la selectividad del proceso, el cual es un parámetro importante para realizar la selección de la ruta de síntesis en este proyecto. Aunque la ruta sí sea más segura que las anteriores debido a que ocurre en fase líquida y a condiciones

moderadas, las múltiples desventajas descritas anteriormente causan que, por el momento, la ruta no sea escalable industrialmente.

Con el objetivo de mejorar la ruta de síntesis estudiada por Mizuno [30], Amant [33] estudió la síntesis de anilina a partir de fenol mediante un mecanismo de oxidación aromática utilizando como reactivos a una serie de moléculas complejas, obteniendo buenos rendimientos en condiciones moderadas de presión y temperatura. Sin embargo, la desventaja de esta ruta es similar a la de la investigación de Mizuno [30]; los reactantes utilizados son de escasa disponibilidad y más costosos que la anilina, por lo que no tiene fundamento sintetizar anilina a escala industrial a partir de estas materias primas.

A diferencia de las investigaciones de Mizuno [30] y Amant [33], las investigaciones de Yan [34] y Chen [35] utilizan materias primas disponibles a nivel industrial como el amoníaco, el hidrógeno y el formiato de sodio para la aminación directa del fenol, resultando en un menor costo de operación. Sin embargo, estas investigaciones se enfocan en la síntesis de anilinas sustituidas, mas no en la anilina primaria que es la de interés comercial.

Finalmente, la investigación realizada por Cuypers [3] demostró con éxito la reacción directa de amoníaco con fenol en fase líquida de tolueno para la formación altamente selectiva de anilina primaria. Se obtuvo un rendimiento máximo de anilina del 95% y una selectividad del 95%, porcentajes mayores a los reportados por investigaciones anteriores. En cuanto a las condiciones de operación, estas fueron de 200 °C y 6 bares en presencia de hidrógeno y de un catalizador de Pd/C.

Aunque la ruta propuesta presente múltiples ventajas a comparación de las investigaciones descritas en párrafos anteriores, esta requiere un exceso en la proporción de amoníaco:fenol de 20:1 al igual que el Proceso Halcon. Además, la selectividad y el rendimiento alcanzan el 95% recién a las 4 y 24 horas de reacción respectivamente, lo cual dificulta el escalamiento industrial del proceso debido a que el tiempo de residencia para alcanzar las condiciones óptimas es muy elevado.

Tomando en consideración las ventajas y desventajas de las investigaciones descritas anteriormente, en el Capítulo 4 se selecciona la ruta de síntesis a ser simulada.

3.5. Resumen del estado del arte

A continuación, se muestra una tabla resumen de las rutas de síntesis de anilina con potencial de viabilidad económica.

Proceso	Año	Condiciones de reacción	Rendimiento alcanzado	Selectividad	Fase del fenol	Disponibilidad de la ley de velocidad
Halcon [27]	1969	T = 425°C P = 197.4 atm NH ₃ :C ₆ H ₅ OH = 20:1	88%	90%	Vapor	No
Ono [28]	1981	T = 250°C P = 1 atm NH ₃ :C ₆ H ₅ OH = 9:1	40 %	71.8%	Vapor	Sí
Katada [29]	1997	T = 352°C P = 1 atm NH ₃ :C ₆ H ₅ OH = 9:1	5%	100%	Vapor	No
Cuypers [3]	2018	T = 200°C P = 5.92 atm NH ₃ :C ₆ H ₅ OH = 20:1	95%	95%	Líquida	No

Tabla 3.2. Resumen de las rutas de síntesis de anilina con potencial de viabilidad económica. Fuente: [3], [27]–[29].

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se selecciona la ruta de síntesis de anilina con el mayor potencial de viabilidad económica y seguridad inherente. Adicionalmente, se realiza la comparación de la seguridad inherente entre los procesos actuales y la ruta seleccionada.

4.1. Selección de la ruta de síntesis de anilina

Para la selección de la ruta de síntesis de anilina, se realizó un análisis multi-criterio y se utilizó el proceso analítico jerárquico (AHP) [36], [37] con el fin de asignarle factores de ponderación a los siguientes parámetros: disponibilidad de la ley de velocidad que describa un proceso catalítico heterogéneo, temperatura, presión, selectividad, rendimiento, fase del fenol y exceso de amoníaco.

Se consideró que uno de los factores más importantes para seleccionar la ruta de síntesis es la disponibilidad de la expresión cinética debido a que permitirá dimensionar el reactor, que es la operación más importante del proceso. La composición de salida del mismo a su vez determinará qué unidades de separación se deberán usar.

El AHP es ampliamente utilizado en la industria para sistematizar la toma de decisiones y disminuir la subjetividad cuando se deben evaluar una amplia cantidad de variables. El software libre utilizado para llevarlo a cabo fue desarrollado por Goepel [38] y los factores de ponderación obtenidos se muestran en la Tabla 3.3. Asignando el puntaje de 1 para el criterio menos beneficioso y el puntaje de 5 para el más beneficioso, se tiene el siguiente análisis multi-criterio:

Factor de ponderación	Criterio	Halcon [27]	Ono [28]	Katada [29]	Cuypers [3]
33.42%	Disponibilidad de la ley de velocidad	1	5	1	1
18.90%	Temperatura	1	4	3	5
18.90%	Presión	1	5	5	4
10.12%	Rendimiento	5	3	1	5
10.12%	Selectividad	4	3	5	4
5.44%	Fase del fenol	1	1	1	5
3.10%	Exceso de amoniaco	2	4	4	2
100%	Total	1.74	4.16	2.63	3.28

Tabla 3.3. Análisis multi-criterio de las rutas de síntesis de anilina.

De acuerdo a la Tabla 3.3, la ruta de síntesis estudiada por Ono [28] debe ser seleccionada para llevar a cabo el modelamiento y simulación del proceso debido a que tuvo el mayor puntaje en el análisis multi-criterio.

Sus principales ventajas son: (1) se tiene disponible la expresión cinética que permitirá modelar con mayor precisión el reactor de síntesis de anilina, aspecto que no se pudo realizar en la investigación de Driessen [20], (2) el proceso se puede llevar a cabo a presión atmosférica, lo que representa una mayor seguridad y menores costos de capital y de operación a comparación de otras rutas de síntesis, (3) la temperatura de reacción es significativamente menor a la temperatura requerida por el Proceso Halcon, (4) la operación es más segura debido a que los subproductos formados no son inestables y no se requieren ácidos fuertes en elevadas concentraciones, (5) la elevada disponibilidad a nivel industrial de las materias primas (amoníaco, hidrógeno y fenol) y (6) el bajo costo del fenol y el amoniaco en comparación al precio de venta de la anilina [32].

Asimismo, la formación de subproductos como ciclohexanona, ciclohexilamina y dicitclohexilamina puede ser ventajosa para el proyecto debido a que estas son sustancias con un valor elevado en el mercado internacional utilizadas para producción de nylon, inhibición de corrosión y aceleración de vulcanización respectivamente, por lo que se procurará separarlas para tener en total cuatro productos de venta incluyendo a la anilina.

Aunque la presencia de hidrógeno en la ruta de síntesis seleccionada puede representar un riesgo, este gas se ha producido, almacenado y utilizado de forma segura durante años en una variedad de industrias químicas [39]. Además, el uso seguro de esta sustancia está garantizado por controles de ingeniería y tiene un historial de seguridad creciente según el Departamento de Energía de los Estados Unidos [40].

Cabe destacar que la ruta propuesta por Cuypers [3] tendría el mayor puntaje si se tuviera disponible la expresión cinética que describe la reacción. Sin embargo, esta ruta no se estudia en este proyecto debido a que la incertidumbre en el diseño y evaluación económica del proceso sería muy elevada.

4.2. Seguridad inherente de los procesos

Se determinó la seguridad inherente de la nitración de benceno, del proceso Halcon y de la ruta propuesta por Ono [28]. Se utilizó la metodología propuesta por Heikkilä [41] debido a que permite evaluar la seguridad de un proceso en la etapa inicial de diseño. Los resultados se muestran en la Tabla 3.4.

Índice	Proceso		
	Nitración del benceno	Halcon	Ono [28]
Interacción Química	4	3	3
Flamabilidad, explosividad y toxicidad	8	8	7
Corrosividad	2	1	1
Calor liberado por la reacción principal	3	2	3
Calor liberado por la reacción secundaria	4	0	0
Temperatura	2	3	2
Presión	0	4	0
Seguridad de equipos	3	4	3
Índice de seguridad	26	25	19

Tabla 3.4. Índice de seguridad de la nitración del benceno, el proceso Halcon y la ruta seleccionada.

De acuerdo a la Tabla 3.4, la ruta seleccionada tiene la mayor seguridad inherente debido a que su índice de seguridad es el más bajo. A diferencia de la nitración del benceno y el Proceso Halcon, esta ruta tiene mayor seguridad debido a la baja temperatura, presión e interacción química entre los componentes, como fue mencionado en el inciso 4.1. Por ende, es una ruta de síntesis prometedora para reemplazar los procesos actuales de producción de anilina.

CONCLUSIONES

De acuerdo a la investigación realizada en el marco teórico y el estado del arte, se concluye lo siguiente:

1. La seguridad de un proceso depende de que desde la etapa de conceptualización y diseño se seleccionen reacciones y condiciones de operación lo más seguras posibles. No se debe proteger la vida de las personas solo considerando capas de seguridad como instrumentación y control, alarmas y válvulas de alivio, sino también escogiendo rutas cuyas condiciones de proceso disminuyan la probabilidad de que ocurra un accidente si es que las capas de seguridad subsiguientes no son suficientes para contener el evento, como fue el caso de los accidentes descritos en el Capítulo II.
2. Para la selección de una ruta de síntesis no solo se debe considerar factores como la temperatura, presión, rendimiento y selectividad, sino que también es esencial prestar atención a la estabilidad de los compuestos involucrados. Por esta razón, la síntesis de anilina a partir de hidroxilamina no fue tomada en cuenta en el análisis multi-criterio.
3. El proceso de producción de anilina que toma como base la ruta de síntesis propuesta por Ono [28] tiene múltiples ventajas como disponibilidad de la ley de velocidad, menor presión y temperatura de operación a comparación del proceso Halcon, bajos costos de materia prima y mayor seguridad a comparación del proceso a partir de la nitración de benceno.

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor, Francisco Tarazona-Vásquez, por haberme guiado durante todo el proceso de realización de la tesis y a mis compañeros del curso de Tesis II por siempre mantener un ambiente de compañerismo y diversión en tiempos de estrés.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. Lamture, *Aniline and its Analogs*, 1st ed. Chetpet, Chennai: Notion Press, 2018.
- [2] K. Pulidindi and S. Chakraborty, “Synthetic & Bio-based Aniline Market Size By Process (Reduction, Substitution), By Product (Synthetic, Bio-based) By Application (MDI, Rubber Processing Chemicals, Agrochemicals, Dyes & Pigments), By End-user (Construction, Rubber Products, Transportation,” *Global Market Insights*, 2017. [Online]. Available: <https://www.gminsights.com/industry-analysis/synthetic-and-bio-based-aniline-market>. [Accessed: 05-May-2019].
- [3] T. Cuypers, P. Tomkins, and D. E. De Vos, “Direct liquid-phase phenol-to-aniline amination using Pd/C,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 8, no. 10, pp. 2519–2523, 2018, doi: <https://doi.org/10.1039/C8CY00193F>.
- [4] C. Badeen, R. Turcotte, E. Hobenshield, and S. Berretta, “Thermal hazard assessment of nitrobenzene/dinitrobenzene mixtures,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 188, no. 1–3, pp. 52–57, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.063>.
- [5] R. W. Trebilcock and S. Dharmavaram, “Assessment of chemical reactivity hazards for nitration reactions and decomposition of nitro-compounds,” *Chem. Process Des. Saf. Nitration Ind.*, vol. 1155, pp. 121–139, 2013, doi: <https://doi.org/10.1021/bk-2013-1155.ch010>.
- [6] P. N. Lodal, “Distant replay: What can reinvestigation of a 40-year-old incident tell you? A look at Eastman Chemical’s 1960 aniline plant explosion,” *Process Saf. Prog.*, vol. 23, no. 3, pp. 221–228, 2004, doi: <https://doi.org/10.1002/prs.10029>.
- [7] Q. Schiermeier, “Chinese cities face toxic spills,” *Nature*, 25-Nov-2005. [Online]. Available: <http://www.nature.com/articles/news051121-15>. [Accessed: 05-May-2019].

- [8] T. Kletz, *What Went Wrong? Case Histories of Process Plant Disasters and How They Could Have Been Avoided*, 5th ed. Burlington, Massachusetts: Butterworth-Heinemann, 2009.
- [9] B. Saha, S. De, and S. Dutta, "Recent advancements of replacing existing aniline production process with environmentally friendly one-pot process: An overview," *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, no. 1, pp. 84–120, 2013, doi: <https://doi.org/10.1080/10643389.2011.604252>.
- [10] W. Wang, Y. Yang, and L. Zhang, "Research on the direct amination of benzene to aniline by NiAlPO₄₋₅ catalyst," *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 33, no. 4, pp. 1–12, 2019, doi: <https://doi.org/10.1002/aoc.4828>.
- [11] R. Meyers, "DuPont/KBR Aniline Process," in *Handbook of Petrochemicals Production Processes*, 2nd ed., McGraw-Hill, Ed. New York: Access Engineering, 2004.
- [12] L. Davies, "Environmental Health Criteria 230: Nitrobenzene," Geneva, 2003.
- [13] M. Králik, M. Turáková, I. Mačák, and P. Lehocký, "Aniline - Catalysis and Chemical Engineering," in *41st International Conference of SSCHE*, 2014, pp. 723–733.
- [14] S. and T. Japan Ministry of Education, Culture, Sports, "Association for the Study of Failure," 2015. [Online]. Available: <https://bit.ly/2ZF2PtD>. [Accessed: 21-Apr-2019].
- [15] P. Anastas and J. Warner, "American Chemical Society," *12 Principles of Green Chemistry*, 1998. [Online]. Available: <https://bit.ly/2Eh3b2N>. [Accessed: 23-Apr-2019].
- [16] C. Hu, L. Zhu, and Y. Xia, "Direct Amination of Benzene to Aniline by Aqueous Ammonia and Hydrogen Peroxide over V–Ni/Al₂O₃ Catalyst with Catalytic

- Distillation,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, no. 10, pp. 3443–3445, 2007, doi: <https://doi.org/10.1021/ie070103r>.
- [17] F. van Laar, H. Voss, J. Anders, S. Crone, W. Mackenroth, and E. Schwab, “Direct hydrocarbon amination,” 20090203941A1, 2009.
- [18] T. Yu, R. Yang, S. Xia, G. Li, and C. Hu, “Direct amination of benzene to aniline with H₂O₂ and NH₃.H₂O over Cu/SiO₂ catalyst,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 9, pp. 3159–3167, 2014, doi: <https://doi.org/10.1039/C4CY00432A>.
- [19] K. Parida, S. S. Dash, and D. Rath, “Synthesis, characterization and catalytic activity of copper incorporated and immobilized mesoporous MCM-41 in the single step amination of benzene,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 318, no. 1, pp. 85–93, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.11.011>.
- [20] R. T. Driessen *et al.*, “Industrial Process Design for the Production of Aniline by Direct Amination,” *Chem. Eng. Technol.*, vol. 40, no. 5, pp. 838–846, 2017, doi: <https://doi.org/10.1002/ceat.201600635>.
- [21] K. Weissermel and H. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 4th ed. Frankfurt: Wiley-VCH, 2003.
- [22] R. Benson, T. Cairns, and G. Whitman, “Synthesis of Hydroxylamine,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 78, no. 17, pp. 4202–4205, 1956, doi: <https://doi.org/10.1021/ja01598a005>.
- [23] S. Polizzi, “Hydroxylamine production via hydrogenation of nitric oxide in aqueous sulfuric acid catalyzed by carbon-supported platinum,” *J. Catal.*, vol. 106, no. 2, pp. 494–499, 1987, doi: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(87\)90262-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(87)90262-4).
- [24] U.S. Chemical Safety and Hazard Investigation Board, “T2 Laboratories, INC. Runaway Reaction,” Jacksonville, 2009.
- [25] H. Koseki, M. Kobayashi, and M. Tamura, “Failure Knowledge Database,”

- Explosion and Fire of Hydroxylamine*, 2019. [Online]. Available: <http://www.sozogaku.com/fkd/en/hfen/HC1000050.pdf>. [Accessed: 03-May-2019].
- [26] P. Warey, *New Research on Hazardous Materials*, 1st ed. New York: Nova Science Publishers, 2007.
- [27] J. Kent, *Kent and Riegel's Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*, 11th ed. Boston, MA, 2007.
- [28] Y. Ono and H. Ishida, "Amination of phenols with ammonia over palladium supported on alumina," *J. Catal.*, vol. 72, no. 1, pp. 121–128, 1981, doi: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(81\)90083-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90083-X).
- [29] N. Katada, S. Iijima, H. Igi, and M. Niwa, "Synthesis of aniline from phenol and ammonia over zeolite beta," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 105 B, no. 06555243, pp. 1227–1234, 1997, doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(97\)80761-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(97)80761-6).
- [30] M. Mizuno and M. Yamano, "A New Practical One-Pot Conversion of Phenols to Anilines," *Org. Lett.*, vol. 7, no. 17, pp. 3629–3631, 2005, doi: <https://doi.org/10.1021/ol051080k>.
- [31] Merck, "Merck Millipore," *N,N-Dimetilacetamida*, 2019. [Online]. Available: <https://bit.ly/2WX0QUG>. [Accessed: 05-May-2019].
- [32] Veritrade, "Veritrade," 2019. [Online]. Available: <https://www.veritradecorp.com/>. [Accessed: 10-May-2019].
- [33] A. H. St. Amant, C. P. Frazier, B. Newmeyer, K. R. Fruehauf, and J. R. de Alaniz, "Direct Synthesis of Anilines and Nitrosobenzenes from Phenols," *Org. Biomol. Chem.*, vol. 14, no. 24, pp. 5520–5524, 2016, doi: <https://doi.org/10.1039/C6OB00073H>.
- [34] L. Yan, X.-X. Liu, and Y. Fu, "N-alkylation of Amines with Phenols over Highly Active Heterogeneous Palladium Hydride Catalysts," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 111, pp.

109702–109705, 2016, doi: <https://doi.org/10.1039/C6RA22383D>.

- [35] Z. Chen, H. Zeng, S. A. Girard, F. Wang, N. Chen, and C. Li, “Formal Direct Cross-Coupling of Phenols with Amines,” *Angew. Chemie*, vol. 54, no. 48, pp. 14487–14491, 2015, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201506751>.
- [36] G. O. Odu, “Weighting methods for multi-criteria decision making technique,” *J. Appl. Sci. Environ. Manag.*, vol. 23, no. 8, pp. 1449–1457, 2019, doi: <https://doi.org/10.4314/jasem.v23i8.7>.
- [37] F. Partovi, “An analytical model of process choice in the chemical industry,” *Int. J. Prod. Econ.*, vol. 105, no. 1, pp. 213–227, 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijpe.2006.03.006>.
- [38] K. D. Goepel, “Business Performance Management Singapore,” *AHP Analytic Hierarchy Process*, 2019. [Online]. Available: <https://bpmsg.com/>. [Accessed: 13-May-2019].
- [39] CHFCA, “Canadian Hydrogen and Fuel Cell Association,” *Hydrogen - A New Era of Energy*, 2016. [Online]. Available: <http://www.chfca.ca/fuel-cells-hydrogen/about-hydrogen/>. [Accessed: 14-May-2019].
- [40] U.S. Department of Energy, “Office of Energy Efficiency & Renewable Energy,” *Safe Use of Hydrogen*, 2019. [Online]. Available: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/safe-use-hydrogen>. [Accessed: 14-May-2019].
- [41] A. Heikkilä, “Inherent Safety in Process Plant Design: An Index-based Approach,” Helsinki University of Technology, 1999.
- [42] New Environment Inc. Training Services and Supplies since 1989, “New Environment Inc.,” *NFPA Chemicals*, 1997. [Online]. Available: https://www.newenv.com/resources/nfpa_chemicals/. [Accessed: 15-Jun-2019].
- [43] Mordor Intelligence, “Aniline Market - Growth, Trends, and Forecast (2019 –

2024),” Hyderabad, 2018.

ANEXOS

ANEXO 1: NFPA 704 DEL DINITROFENOL, ÁCIDO PÍCRICO, DINITROBENCENO Y NITROBENCENO

Compuesto	Riesgo a la salud	Inflamabilidad	Reactividad/Inestabilidad	Especial
Dinitrofenol	3	3	3	-
Ácido pícrico	3	4	4	-
Dinitrobenceno	3	1	4	-
Nitrobenceno	3	2	1	-

Tabla 1. Norma NFPA 704 de las sustancias presentes en el proceso convencional de producción de anilina.
Fuente: [42].