

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 560 265**

51 Int. Cl.:

C07C 205/02 (2006.01)

C07C 201/08 (2006.01)

C07C 201/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2010 E 10765718 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.11.2015 EP 2491000**

54 Título: **Proceso para la fabricación de hidrocarburos nitrados**

30 Prioridad:

20.10.2009 US 253143 P

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

18.02.2016

73 Titular/es:

**ANGUS CHEMICAL COMPANY (100.0%)
1500 E. Lake Cook Road
Buffalo Grove, IL 60089, US**

72 Inventor/es:

**TRAUTH, DANIEL M.;
GREEN, GEORGE D. y
SWEDO, RAYMOND J.**

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 560 265 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para la fabricación de hidrocarburos nitrados

5 Campo de la invención

La invención se refiere a un proceso para preparar hidrocarburos nitrados. El proceso comprende hacer reaccionar ácido nítrico acuoso con una materia prima de alimentación de hidrocarburos y un ácido carboxílico bajo condiciones de reacción específicas.

10

Antecedentes de la invención

15

La nitración de hidrocarburos generalmente produce una variedad de productos en dependencia de las condiciones de reacción y la estructura de la materia prima de alimentación. Por ejemplo, el proceso comercial en fase de vapor para la nitración de propano, resulta en una mezcla de cuatro productos de nitroalcanos (nitrometano, 1-nitropropano, 2-nitropropano, y nitroetano) en prácticamente concentraciones relativas fijas. Ciertos productos de hidrocarburos nitrados, sin embargo, pueden ser más deseables que otros y la conveniencia de productos particulares puede cambiar en la medida que el suministro comercial y las condiciones de la demanda cambien. Ha sido una meta de mucho tiempo, por lo tanto, producir selectivamente los compuestos nitrados más deseables a expensas de los compuestos menos deseables.

20

25

En contraste a la nitración comercial en fase de vapor, la nitración de propano a alta presión o en fase mixta vapor-líquido, se ha postulado en el pasado para ser una técnica mediante la cual el 2-nitropropano, un hidrocarburo nitrado frecuentemente más deseable, puede producirse potencialmente sin hacer otros compuestos nitro menos deseables típicamente formados durante la nitración en fase de vapor. Ver por ejemplo, patente de los EE.UU. núm. 2,489,320 (Nygaard y otros) y Albright, L. F., "Nitration of Paraffins", Chem. Engr., (1966) pp. 149-156. Ver además US 4,476,336 concerniente a la formación de nitroparafinas por nitración en fase gaseosa de hidrocarburos superiores al metano.

30

A pesar del optimismo inicial, la tecnología de la técnica anterior para nitrar propano, en fase mixta vapor-líquido nunca fue práctica por un número de razones, entre ellas porque la conversión de ácido nítrico es baja, el ácido nítrico no es fácilmente recuperable, problemas con la corrosión del reactor por el ácido nítrico, y la dificultad en controlar la exotermia de la reacción.

35

La obtención de un alto rendimiento de hidrocarburo(s) nitrado(s) deseable(s) es un factor económico importante a considerar ya que los rendimientos bajos requieren el uso de más alimentación y por lo tanto resultan en mayores costos. Además, cuando se usa ácido nítrico como agente de nitración, el ácido nítrico sin reaccionar se convierte en un producto de desecho y se incurre en costos para deshacerse de productos de desecho correctamente. La alta conversión de hidrocarburo reactivo (a hidrocarburos nitrados) además es económicamente importante para minimizar los gastos de capital y de energía asociados con la purificación y el reciclaje de los reactivos sin reaccionar.

40

Sería un avance significativo en el campo, por lo tanto, proporcionar procesos más económicos, selectivos, y ambientalmente amigables para la fabricación de hidrocarburos nitrados deseables.

45

Resumen de la invención

La invención proporciona un proceso en fase mixta líquido-vapor para preparara una composición de hidrocarburos nitrados que contiene dos o más compuestos de la Fórmula I:

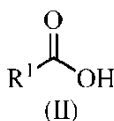
50



55

El proceso comprende: (a) formar una mezcla de reacción que comprende una materia prima de alimentación de hidrocarburos y una alimentación acuosa, en donde la alimentación acuosa comprende agua, entre aproximadamente 10 y aproximadamente 35 por ciento en peso de ácido nítrico, y al menos aproximadamente 15 por ciento en peso de un ácido carboxílico de la Fórmula II;

60



y (b) reaccionar la mezcla a una presión de reacción y una temperatura de reacción para proporcionar una corriente de productos que comprende la composición de hidrocarburos nitrados. Los grupos R y R¹ son como se definen en la presente descripción.

65

Descripción de las figuras

La Figura 1 es un gráfico que muestra la selectividad para nitrometano como una función de relación molar de propano con ácido nítrico, de acuerdo con una modalidad de la invención.

Descripción detallada de la invención

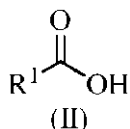
Como se señaló anteriormente, la invención proporciona un proceso en fase mixta líquido-vapor para preparar una composición de hidrocarburos nitrados. La selección de la temperatura, la presión, el nivel de dilución de ácido nítrico, junto con la selección apropiada de la materia prima de alimentación de hidrocarburos y los materiales de partida de ácido carboxílico, como se enseña en la presente descripción, proporciona un proceso de nitración que se mejora significativamente con respecto a los procesos de la técnica anterior.

Por ejemplo, se ha encontrado sorprendentemente que la nitración de la materia prima de alimentación de hidrocarburos y el ácido carboxílico conjuntamente, bajo las condiciones descritas en la presente descripción, se ejecuta de una manera que es mejor que la que cabría esperar sobre la base del rendimiento individual de la materia prima de alimentación de hidrocarburos y el ácido carboxílico cuando se nitrán por separado. Particularmente, se observa que tanto la eficiencia de la reacción como la selectividad para hidrocarburos nitrados deseables es mayor de lo que de otro modo sería previsto.

Esta sorprendente mejora en la eficiencia y selectividad permite ventajosamente que se fabriquen hidrocarburos nitrados en una manera rentable, y con menor impacto ambiental. Adicionalmente, la capacidad de orientar eficientemente la formación selectiva de hidrocarburos nitrados particulares proporciona un proceso que puede alinearse más fácilmente con las condiciones de suministro comercial y demanda. Por ejemplo, si hay un aumento de la demanda comercial para nitrometano, el proceso de la invención puede ajustarse para favorecer la formación de más nitrometano en una mezcla de productos de hidrocarburos nitrados. Como consecuencia, los costos asociados con el almacenamiento o la eliminación de materiales fabricados en exceso pueden mitigarse significativamente.

El proceso de la invención comprende:

(a) formar una mezcla de reacción que comprende un material de alimentación de hidrocarburos y una alimentación acuosa, en donde la alimentación acuosa comprende agua, entre aproximadamente 10 y aproximadamente 50 por ciento en peso de ácido nítrico, y al menos aproximadamente 15 por ciento en peso de un ácido carboxílico de la Fórmula II;



en donde R¹ es alquilo C₁-C₁₂ o cicloalquilo C₃-C₁₂; y

(b) reaccionar la mezcla a una presión de reacción y una temperatura de reacción para proporcionar una corriente de productos que comprende la composición de hidrocarburos nitrados.

El material de alimentación de hidrocarburos puede incluir, sin limitación, uno o más de los siguientes: alcanos y cicloalcanos (que incluyen cicloalcanos alquil sustituidos), tales como propano, isobutano, n-butano, isopentano, n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, 2,3-dimetilbutano, ciclohexano, ciclopentano, metilciclohexano y; aril alcanos tales como etilbenceno, tolueno, xilenos, benceno de isopropilo; 1-metilnaftaleno y 2-metilnaftaleno y 4-metilbifenilo; cicloalcanos condensados; compuestos aril condensados alquil sustituidos; y compuestos cicloalcano-aril condensados (que incluyen derivados alquil sustituidos), tales como tetralina, decalina, y metilnaftaleno. Se contempla además la nitración de reactivos que ya cuentan con uno o más sustituyentes nitro a condición de que el reactivo aún tiene un hidrógeno disponible.

En algunas modalidades, la materia prima de alimentación de hidrocarburos es un alcano C₃-C₁₂ (que incluyen un material lineal o ramificado) o un cicloalcano C₃-C₁₂ (que incluyen cicloalcano alquil sustituido). En algunas modalidades, el alcano o cicloalcano contiene de 3 a 10 átomos de carbono, alternativamente de 3 a 8 átomos de carbono, alternativamente 3 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos de alcano C₃-C₁₂ y cicloalcano C₃-C₁₂ adecuados incluyen, pero sin limitarse a, n-decano, n-hexano, ciclohexano, n-pentano, ciclopentano, n-butano, isobutano, o propano. En algunas modalidades, se prefiere propano.

En el proceso de la invención, el ácido carboxílico de la Fórmula II reacciona con el ácido nítrico para formar un hidrocarburo nitrado. La porción de ácido de la molécula experimenta además escisión durante el proceso. El ácido carboxílico se selecciona en base a qué hidrocarburo nitrado particular se desea para enriquecer la mezcla de productos

de hidrocarburos nitrados del proceso general. Así, por ejemplo, el ácido acético resulta en un aumento de la formación de nitrometano, ácido propiónico en nitroetano, etc.

Los ácidos carboxílicos para el uso en la invención son generalmente de la Fórmula II como se muestra anteriormente. El grupo R¹ del compuesto de la Fórmula II puede ser alquilo C₁-C₁₂ lineal o ramificado o puede ser cicloalquilo C₃-C₁₂ (que incluye cicloalquilo alquil sustituido). En algunas modalidades, R¹ es alquilo C₁-C₁₀, alternativamente alquilo C₁-C₈, alternativamente alquilo C₁-C₅, alternativamente cicloalquilo C₄-C₇. Los ejemplos de ácidos carboxílicos adecuados de la fórmula II incluyen, pero sin limitarse a, ácido acético, ácido propanoico, ácido butanoico, ácido hexanoico, y ácido 1-ciclohexilacético.

De acuerdo con la invención, el ácido carboxílico de la Fórmula II comprende al menos aproximadamente 15 por ciento en peso, alternativamente al menos aproximadamente 25 por ciento en peso, alternativamente al menos aproximadamente 35 por ciento en peso, alternativamente al menos aproximadamente 40 por ciento en peso, alternativamente al menos aproximadamente 50 por ciento de peso o, alternativamente al menos aproximadamente 55 por ciento en peso, de la alimentación acuosa del proceso (agua, ácido nítrico, y ácido carboxílico). En algunas modalidades, el ácido carboxílico comprende no más de aproximadamente 75 por ciento en peso, alternativamente no más de aproximadamente 65 por ciento en peso, de la alimentación acuosa.

La corriente de productos del proceso puede contener ácidos carboxílicos, que pueden formarse por la oxidación de la materia prima de alimentación de hidrocarburos y/o son el resultado del material de partida no consumido. De acuerdo con algunas modalidades de la invención, al menos una porción de los ácidos carboxílicos de la corriente de productos puede reciclarse y se usa como el ácido carboxílico de la Fórmula II de la corriente de alimentación. El ácido carboxílico puede aislarse de la corriente de productos mediante el uso de técnicas bien conocidas para los expertos en la técnica, que incluyen destilación, extracción líquido-líquido seguido por destilación, destilación azeotrópica, permeación de membrana, y extracción acuosa. Tal reciclado de componentes de la corriente de productos resulta en la reducción de material de desecho.

En algunas modalidades, el ácido carboxílico de la Fórmula II puede generarse in situ a través de la reacción de un precursor, tal como un alcohol o un aldehído, con el ácido nítrico. Por ejemplo, el etanol o el acetaldehído pueden usarse para la formación in situ de ácido acético, o puede usarse 1-butanol para la formación in situ de ácido butírico.

El ácido nítrico del proceso de la invención se usa a una concentración de menos de aproximadamente 10 por ciento en peso en base al peso total de la alimentación acuosa (agua, ácido nítrico, y ácido carboxílico). En algunas modalidades, la concentración de ácido nítrico es menos de aproximadamente 15 por ciento en peso, alternativamente al menos aproximadamente 20 por ciento en peso, o alternativamente al menos aproximadamente 30 por ciento en peso. Además, la concentración es de no más de aproximadamente 50 por ciento en peso. En algunas modalidades, la concentración de ácido nítrico es no más de aproximadamente 40 por ciento en peso, o alternativamente no más de aproximadamente 35 por ciento en peso. En otras modalidades, la concentración de ácido nítrico está entre aproximadamente 18 y aproximadamente 35 por ciento en peso.

El proceso se lleva a cabo en un reactor que se hace o se reviste preferentemente con un material resistente a la corrosión, tal como el titanio. El reactor se rodea opcionalmente por una cubierta con puertos de entrada y salida para la alimentación de un fluido de transferencia de calor. El fluido de transferencia de calor, que puede ser por ejemplo un aceite, permite que la temperatura de la reacción se controle dentro de los parámetros deseados.

Cabe señalar, sin embargo, que debido a que la reacción entre el ácido nítrico y la materia prima de alimentación de hidrocarburos/ácido carboxílico, es exotérmica, no se requiere el uso de una cubierta y de un fluido de transferencia de calor. La temperatura de la reacción puede regularse para estar dentro de los parámetros deseados, simplemente mediante la regulación de la velocidad de adición y/o la concentración de los reactivos.

En algunas modalidades, el reactor se opera en un modo de flujo descendente. Es decir, el reactor, que es preferentemente de una forma alargada y lineal, tal como un tubo, se coloca de modo que los reactivos se añaden a través de un puerto de entrada en o cerca de la parte superior del reactor y después fluyen abajo por el reactor durante el tiempo de permanencia suficiente para permitir que ocurra la reacción y la formación de la corriente de productos que contiene la composición de hidrocarburos nitrados. La corriente de productos se recoge a través de un puerto de salida en o cerca de la parte inferior del reactor.

La operación del reactor en una configuración de flujo descendente proporciona ciertas ventajas sobre los sistemas de la técnica anterior, los cuales generalmente utilizan un aparato horizontal, de flujo ascendente, en espiral o uno de tipo autoclave por lotes. Particularmente, la configuración de flujo descendente de la invención proporciona compuestos nitrados que contienen niveles relativamente bajos de subproductos de oxidación en comparación con tales sistemas de la técnica anterior.

El reactor está opcionalmente compactado con un material de empaquetado para mejorar la mezcla de reactivo y la transferencia de calor. El empaquetado además puede usarse para variar el volumen del reactor. Los materiales de

empaquetado adecuados incluyen, por ejemplo, perlas de vidrio, empaquetado al azar, o empaquetado estructurado, tales como los empleados típicamente en los dispositivos de destilación. Otros materiales de empaquetado se conocen en la técnica y pueden usarse.

5 La materia prima de alimentación de hidrocarburos, el ácido carboxílico de la Fórmula II, y el ácido nítrico y el agua pueden mezclarse, o mezclarse parcialmente, antes de la entrada en el reactor o, alternativamente, pueden añadirse individualmente, con mezclado para que ocurra dentro del reactor. Además, uno o más de los reactivos y el agua, ya sea que se añaden juntos o individualmente, pueden precalentarse antes de la entrada en el reactor. En algunas modalidades, la relación molar de la materia prima de alimentación de hidrocarburos con el ácido nítrico es al menos aproximadamente 0,3:1, alternativamente al menos aproximadamente 0,4:1, alternativamente al menos aproximadamente 0,5:1. En algunas modalidades, la relación molar es 0,8:1 o menos, alternativamente de 0,7:1 o menos, o alternativamente 0,6:1 o menos.

15 La temperatura de reacción dentro del reactor puede controlarse (por ejemplo, con fluido de intercambio de calor o el uso de calor generado por la reacción) hasta mayor que aproximadamente 140 grados Celsius y menor que aproximadamente 325 grados Celsius. En otras modalidades, la temperatura puede ser mayor que aproximadamente 215 grados Celsius y menor que aproximadamente 325 grados Celsius. En algunas modalidades, la temperatura puede ser mayor que aproximadamente 180 grados, mayor que aproximadamente 200 grados, mayor que aproximadamente 230 grados, o mayor que aproximadamente 240 grados. En modalidades adicionales, la temperatura puede ser menor que aproximadamente 290 grados, menor que aproximadamente 280 grados, menor que aproximadamente 270 grados, o menor que aproximadamente 250 grados. En otras modalidades, la temperatura puede estar entre aproximadamente 200 y 250 grados Celsius. En aún modalidades adicionales, la temperatura puede estar entre aproximadamente 215 y 280 grados Celsius, o entre aproximadamente 220 y 270 grados Celsius.

25 La presión en el reactor debe mantenerse al menos aproximadamente 500 psi (34 atm; 3,447 MPa), preferentemente al menos aproximadamente 1000 psi (68 atm; 6,895 MPa), y con mayor preferencia al menos aproximadamente 1200 psi (82 atm; 8,274 MPa). Adicionalmente, la presión puede ser menor que aproximadamente 1600 psi (109 atm; 11,032 MPa), preferentemente menor que aproximadamente 1500 psi (102 atm; 10,342 MPa), y con mayor preferencia menor que aproximadamente 1400 psi (95 atm; 9,653 MPa). En otras modalidades, la presión puede estar entre aproximadamente 1000 psi (68 atm; 6,895 MPa) y 1400 psi (95 atm; 9,653 MPa). Varios métodos conocidos en la técnica pueden usarse para mantener la presión dentro del intervalo deseado, que incluye, por ejemplo, a través del uso de un regulador de contrapresión.

35 El tiempo de permanencia de los reactivos en el reactor es preferentemente al menos aproximadamente 30 segundos, con mayor preferencia al menos aproximadamente 90 segundos. El tiempo de permanencia puede controlarse de varias maneras, que incluyen, por ejemplo, mediante la longitud y/o ancho del reactor o a través del uso de material de empaquetado. El tiempo de permanencia se determina mediante la división del volumen del reactor por las velocidades de flujo de entrada. Después de suficiente tiempo de permanencia, los productos de nitración se recogen del reactor a través del puerto de salida del reactor.

40 El proceso de la invención resulta en la nitración de la mezcla de materia prima de alimentación de hidrocarburos/ácido carboxílico. Es decir, los compuestos se forman en los que al menos uno de los átomos de hidrógeno del hidrocarburo reactivo y al menos uno de los átomos de hidrógeno del ácido carboxílico se sustituyen con un grupo nitro NO_2 (adicionalmente, como se ha señalado, la porción de ácido del ácido carboxílico se escinde). Los átomos de hidrógeno adicionales sobre cada compuesto opcionalmente pueden sustituirse con grupos nitro adicionales, lo que resulta en la formación de, por ejemplo, compuestos dinitro. Como consecuencia, la composición de hidrocarburos nitrados que se forma en el proceso comprende una mezcla de hidrocarburos nitrados. Uno o más de los hidrocarburos nitrados pueden separarse de la corriente de productos y/o purificarse adicionalmente mediante técnicas conocidas, tales como destilación, pervaporación, o separación por membrana.

50 Como se ha señalado, la composición de hidrocarburos nitrados formados en el proceso de la invención comprende una mezcla de compuestos nitrados. En particular, la composición comprende dos o más compuestos de la fórmula I:



55 en donde R es independientemente en cada compuesto un grupo de hidrocarburo que contiene 1-12 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos de hidrocarburo incluyen, sin limitación, alquilo (lineal o ramificado), cicloalquilo (que incluye cicloalquilo alquil sustituido), cicloalquilo condensado; arilo alquil sustituido; y cicloalquilo-arilo condensado (que incluye derivados alquil sustituidos). El hidrocarburo puede estar opcionalmente sustituido con 1 ó 2 grupos nitro adicionales.

60 En algunas modalidades, el grupo R puede ser alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ lineal o ramificado o puede ser cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ (que incluye cicloalquilo alquil sustituido). En algunas modalidades, R es alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, alternativamente alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$,

alternativamente alquilo C₁-C₅, o alternativamente cicloalquilo C₄-C₇, que cada uno está opcionalmente sustituido con 1 ó 2 grupos nitro adicionales (adicionalmente del grupo nitro ya presente en el compuesto de la Fórmula I).

5 Los ejemplos de compuestos de la Fórmula I incluyen, pero no se limitan a, nitrometano, nitroetano, nitropropanos (por ejemplo, 1-nitropropano, 2-nitropropano, 2,2-dinitropropano), nitrobutanos (por ejemplo, 1-nitrobutano, 2-nitrobutano), 2 metil-2-nitropropano, nitropentanos (por ejemplo, 1-nitropentano, 2-nitropentano, 3-nitropentano), nitrohexanos (por ejemplo, 1-nitrohexano, 2-nitrohexano, 3-nitrohexano), nitrociclohexano, nitroheptanos (por ejemplo, 1-nitroheptano, 2-nitroheptano, 3-nitroheptano, 4-nitroheptano), nitrooctanos (por ejemplo, 1-nitrooctano, 2-nitrooctano, 3-nitrooctano, 4-nitrooctano), nitrononanos (por ejemplo, 1-nitrononano, 2-nitrononano, 3-nitrononano, 4-nitrononano, 5-nitrononano), y nitrodecanos (por ejemplo, 1-nitrodecano, 2-nitrodecano, 3-nitrodecano, 4-nitrodecano, 5-nitrodecano).

En una modalidad ilustrativa, el proceso de la invención se usa para formar una composición de hidrocarburos nitrados que comprende una mezcla de 2-nitropropano y nitrometano. El proceso de esta modalidad ilustrativa comprende:

15 (a) formar una mezcla de reacción que comprende propano y una alimentación acuosa que comprende agua, entre aproximadamente 10 y aproximadamente 50 por ciento en peso de ácido nítrico, y al menos aproximadamente 15 por ciento en peso de ácido acético; y

20 (b) reaccionar la mezcla a una presión de al menos aproximadamente 1000 psi (6,895 MPa) y una temperatura de entre aproximadamente 180 y aproximadamente 325 grados Celsius para proporcionar una corriente de productos que comprende la composición de hidrocarburos nitrados. Uno o más de los hidrocarburos nitrados pueden separarse de la corriente de productos.

25 En esta modalidad, la composición de hidrocarburos nitrados contiene al menos nitrometano, y 2-nitropropano, y además puede contener nitroetano, 1-nitropropano, y/o 2,2-dinitropropano. La modalidad es particularmente útil para la formación de una composición de hidrocarburos nitrados que se enriquece en nitrometano y/o 2-nitropropano, ambos hidrocarburos nitrados altamente deseables. Los procesos de la técnica anterior no han sido capaces de proporcionar estos materiales en un solo proceso con la selectividad y eficiencia demostrada por la invención. Como se muestra en los ejemplos, el proceso de esta modalidad es capaz de proporcionar una composición de hidrocarburos nitrados que comprende nitrometano en una selectividad de 67 por ciento en moles y 2-nitropropano en una selectividad de 28 por ciento en moles (ver el Ejemplo 1C). Adicionalmente, el proceso es capaz de proporcionar una eficiencia (medida como la conversión de materiales de partida que se consumen en hidrocarburos nitrados a diferencia de otros subproductos no deseados, tales como subproductos de oxidación) de mayor que 90 %.

35 En algunas modalidades de la modalidad ilustrativa anterior, el ácido acético comprende al menos aproximadamente 25 por ciento en peso, alternativamente al menos aproximadamente 35 por ciento en peso, alternativamente al menos aproximadamente 40 por ciento en peso, alternativamente al menos aproximadamente 50 por ciento en peso, o alternativamente al menos aproximadamente 55 por ciento en peso de la alimentación acuosa (agua, ácido nítrico, y ácido acético). En algunas modalidades, el ácido acético comprende no más de aproximadamente 75 por ciento en peso, alternativamente no más de aproximadamente 65 por ciento en peso.

40 En algunas modalidades de la modalidad ilustrativa anterior, la relación molar de propano con ácido nítrico está entre aproximadamente 0,3:1 y aproximadamente 0,7:1, alternativamente está entre aproximadamente 0,4:1 y aproximadamente 0,6:1.

45 En algunas modalidades de la modalidad ilustrativa anterior, la presión de reacción es al menos aproximadamente 1000 psi (68 atm; 6,895 MPa), preferentemente al menos aproximadamente 1200 psi (82 atm; 8,274 MPa). Preferentemente además, la presión es aproximadamente 1600 psi (109 atm; 11,032 MPa) o menos, preferentemente aproximadamente 1500 psi (102 atm; 10,342 MPa) o menos, con mayor preferencia aproximadamente 1400 psi (95 atm; 9,653 MPa) o menos. En modalidades adicionales, la presión está entre aproximadamente 1300 psi (88 atm; 8,963 MPa) y 1500 psi (102 atm; 10,342 MPa).

55 En algunas modalidades de la modalidad ilustrativa anterior, la temperatura de la reacción es al menos aproximadamente 215 grados, al menos aproximadamente 220 grados, al menos aproximadamente 230 grados o al menos aproximadamente 240 grados. En modalidades adicionales, la temperatura es de no más de aproximadamente 290 grados, no más de aproximadamente 280 grados, o no más de aproximadamente 270 grados. En otras modalidades, la temperatura está entre aproximadamente 215 y 280 grados Celsius, o entre aproximadamente 220 y 270 grados Celsius. En modalidades adicionales, la temperatura está entre aproximadamente 220 y 250 °C, alternativamente entre aproximadamente 230 y 240 °C.

60 Los compuestos de hidrocarburos nitrados preparados por el proceso de la invención son útiles en una amplia variedad de aplicaciones, que incluyen, por ejemplo, como materiales de partida en la síntesis de compuestos farmacéuticos, agentes neutralizantes, agentes de endurecimiento, y una variedad de otros usos.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de la invención pero no pretenden limitar su alcance. A menos que se indique lo contrario, las proporciones, porcentajes, partes, y similares usados en la presente descripción son en peso.

5 EJEMPLOS

General. Diversos aspectos de la invención se demuestran mediante el uso de un reactor a escala de laboratorio. El reactor es un intercambiador de calor de carcasa y tubo de un solo tubo con un termopozo situado abajo axialmente en el centro del reactor para determinar el perfil de temperatura a lo largo de la longitud del reactor. El reactor es de 46" (116.84 cm) de largo y tiene una carcasa que es de de acero inoxidable 304 de 1,25" (3,175 cm) de OD con un tubo de proceso de titanio tipo 2 de 1/2" 1.27 cm de OD (0,37" (0.94cm) ID) y un termopozo de titanio tipo 2 de 1/8" (0,3175 cm) de OD (0,093"(0,236 cm) ID). Un termopar móvil, muy fino se inserta en el termopozo para la medición del perfil de temperatura. El termopozo puede eliminarse y el reactor llenarse con el empaquetado. El reactor se monta verticalmente. Las corrientes de reactivos de ácido nítrico y propano se mezclan en una "T" de Swagelok a temperatura ambiente antes de entrar al reactor. El aceite caliente usado se alimenta a la contracorriente de la carcasa del reactor con los reactivos. El efluente del reactor se enfría en un intercambiador de calor de carcasa y tubo mediante el uso de agua corriente como refrigerante. El efluente se despresuriza después con los gases y los líquidos recogidos, se mide, y se analiza.

20 En los ejemplos siguientes, el balance de masa de la reacción de nitración se determina por GC/MS para gases, acuosos, aceite nitroalcano y líquidos del depurador, valoración de Karl Fisher para el contenido de agua, valoración potenciométrica para la cuantificación de ácidos fuerte/débil, y HPLC para la identificación y cuantificación de ácido débil.

25 Las mediciones que se muestran en las tablas a continuación se calculan como sigue:

Conversión de ácido nítrico (%) = $100 \times (\text{g de ácido nítrico que entran} - \text{g de ácido nítrico que salen}) / \text{g de ácido nítrico que entran};$

30 Conversión de materia prima de alimentación de hidrocarburos (%) = $100 \times (\text{g de materia prima de alimentación de hidrocarburos que entran} - \text{g de materia prima de alimentación de hidrocarburos que salen}) / \text{g de materia prima de alimentación de hidrocarburos que entran};$

35 Moles consumidos de materia prima de alimentación de hidrocarburos = $(\text{g de materia prima de alimentación de hidrocarburos que entran} - \text{g de materia prima de alimentación de hidrocarburos que salen}) / \text{peso por mol de materia prima de alimentación de hidrocarburos};$

Moles consumidos de ácido carboxílico = $(\text{g de ácido carboxílico que entran} - \text{g de ácido carboxílico que salen}) / \text{peso por mol de ácido carboxílico};$

40 Conversión en % molar a hidrocarburos nitrados = $\text{moles totales de hidrocarburos nitrados formados} / (\text{moles consumidos de materia prima de alimentación de hidrocarburos} + \text{moles consumidos de ácido carboxílico});$

Moles totales de hidrocarburos nitrados formados (en el ejemplo de propano) = moles de nitrometano + moles de nitroetano + moles de nitropropanos + moles de dinitropropano;

45 Selectividad en % molar para nitrometano = $\text{moles de nitrometano} / \text{total de moles de hidrocarburos nitrados formados};$

Selectividad en % molar para nitroetano = $\text{moles de nitroetano} / \text{total de moles de hidrocarburos nitrados formados};$

Selectividad en % molar para 1-nitropropano = $\text{moles de 1-nitropropano} / \text{total de moles de hidrocarburos nitrados formados};$

50 Selectividad en % molar para 2-nitropropano = $\text{moles de 2-nitropropano} / \text{total de moles de hidrocarburos nitrados formados};$

Concentración de ácido carboxílico = $(\text{g de ácido carboxílico que entran} / \text{g de ácido carboxílico que entran} + \text{g de ácido nítrico que entran} + \text{g de agua que entran}).$

EJEMPLO 1

55 Nitración de propano, ácido acético, y combinaciones

Este ejemplo compara las reacciones de nitración de propano solo (ejemplo comparativo), ácido acético solo (ejemplo comparativo), y combinaciones de propano y ácido acético (ejemplo inventivo). El Ejemplo demuestra el aumento de la conversión de materiales de partida en productos de hidrocarburos nitrados, así como la selectividad mejorada para nitrometano mediante el uso del proceso de la invención. Tanto el aumento de la conversión como la selectividad mejorada son mayores que lo que se esperaría en base al rendimiento de los ejemplos comparativos.

Ejemplo Comparativo 1A: Nitración de propano. El propano se nitra mediante el uso de ácido nítrico diluido acuoso como agente de nitración con el reactor anteriormente descrito en las siguientes condiciones del proceso: presión del reactor de 1400 psi (9,653 MPa), 235 °C de temperatura del aceite caliente, relación molar de propano, con ácido nítrico de 1,35:1, concentración de ácido nítrico 29,8 % en peso (en agua), y 120 segundos de tiempo de permanencia (en base al volumen del reactor dividido por la velocidad de flujo de las alimentaciones a temperatura ambiente y 1400 psi (9,653 MPa)). Los resultados del balance de masas se muestran en la Tabla 1. Las mediciones de rendimiento se comparan en la Tabla 4 más abajo.

Tabla 1. Balance de masa para la nitración de propano

Componente	Alimentación (g)	Efluente (g)
Propano	570	339
Ácido nítrico	604	73,4
Agua ¹	2538	2768
Ácido acético	0	73,6
Acetona	0	1,8
Nitrometano	0	4,1
Nitroetano	0	2,0
2-Nitropropano	0	221
1-Nitropropano	0	33,9
2,2 - Dinitropropano	0	3,7
Óxido nítrico	0	123
Óxido nitroso	0	12,1
Nitrógeno	0	14,5
Monóxido de carbono	0	23,4
Dióxido de carbono	0	56,7

¹Entrada de agua contra salida de agua incluye agua usada para depurar los gases fuera del reactor.

Ejemplo comparativo 1B: Nitración de ácido acético. El ácido acético se nitra en los siguientes condiciones de proceso: 1400 psi (9,653 MPa) de presión del reactor, 235 °C de temperatura del aceite caliente, relación molar de ácido acético con ácido nítrico de 2:1, concentración de ácido nítrico de 30 % en peso (en agua), y 180 segundos de tiempo de permanencia. La composición de alimentación acuosa es 30 % en peso de ácido nítrico, 57,1 % en peso de ácido acético, y 12,9 % en peso de agua. Los resultados del balance de masa se muestran en la Tabla 2. Las mediciones de rendimiento se comparan en la Tabla 4 más abajo.

Tabla 2 Balance de masa para la nitración de ácido acético

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Componente	Alimentación (g)	Efluente (g)
Propano	0	0
Ácido nítrico	440	331
Agua	189	210
Ácido acético	839	777
Acetona	0	0
Nitrometano	0	18,6
Nitroetano	0	0
2-Nitropropano	0	0
1-Nitropropano	0	0
2,2 - Dinitropropano	0	0
Óxido nítrico	0	25,7
Óxido nitroso	0	4,7
Nitrógeno	0	6,2
Monóxido de carbono	0	6,6
Dióxido de carbono	0	82,3

Ejemplo Inventivo 1C: Nitración de propano y ácido acético. Condiciones del proceso: presión del reactor de 1700 psig (11,721 MPa); temperatura del aceite caliente de 235 °C; relación molar de propano- ácido nítrico de 0,47:1; tiempo de permanencia de 90 segundos en base al volumen del reactor/volumen de alimentación a temperatura ambiente y 1700 psig (11,721 MPa); concentración de ácido nítrico de 30 por ciento en peso. La composición de alimentación acuosa contiene: 30 % en peso de ácido nítrico, 57,1 % en peso de ácido acético, y 12,9 % en peso de agua. Los resultados del balance de masa para la reacción se muestran en la Tabla 3. Las mediciones de rendimiento se comparan en la Tabla 4 más abajo.

Tabla 3. Balance de masa para nitración de propano,/ácido acético

Componente	Alimentación (g)	Efluente (g)
Propano	158	83,4
Ácido nítrico	483	1,3
Agua	207	286
Ácido acético	920	750
Acetona	0	7,9
Nitrometano	0	172
Nitroetano	0	2,1
2-Nitropropano	0	106
1-Nitropropano	0	13,7
2,2 - Dinitropropano	0	1,2
Óxido nítrico	0	51,4
Óxido nitroso	0	6,7
Nitrógeno	0	18,7
Monóxido de carbono	0	29,1
Dióxido de carbono	0	138

Tabla 4 Resumen de varias mediciones de rendimiento.

Ej.*	Propano	Ácido acético	°C	Psi (MPa)	Relación propano / nítrico	Ácido acético conc. (% en peso)	Conversión de ácido nítrico (%)	Conversión de propano (%)	Conversión en % molar a hidrocarburos nitrados	Selectividad en % molar para el nitrometano	Selectividad en % molar para el 2-nitropropano
1A	Sí	núm.	235	1400(9.653)	1,35	n/a	87,9	40,6	57 %	2,3 %	83 %
1B	núm.	Sí	235	1400(9.653)	n/a	57,1	24,9	n/a	30 %	100 %	0%
1C	Sí	Sí	235	1700(11.721)	0,47	57,1	99,7	47,3	92 %	67 %	28 %

* Los Ejemplos 1A y 1B son comparativos. El Ejemplo 1C es de la invención.

Como se puede observar en la Tabla 4, la nitración de propano solo resulta en una conversión en por ciento en moles a hidrocarburos nitrados de 57 % y la selectividad para nitrometano de sólo el 2,3 % (Ejemplo Comparativo 1A). La nitración de ácido acético solo, a pesar de que era de esperar que proporciona nitrometano como el único alcano nitrado, no obstante exhibió una conversión en moles muy pobre de sólo el 30 % (Ejemplo Comparativo 1B). En contraste, la conversión en moles a hidrocarburos nitrados con el Ejemplo Inventivo 1C es 92 %, mayor que lo que se esperaría en base al rendimiento de propano solo o ácido acético solo. Adicionalmente, la selectividad para nitrometano del 67 %, junto con la mejor tasa de conversión (92 %), tiene en cuenta la producción de nitrometano con mayor eficiencia que la que se esperaría del rendimiento de ácido acético y el propano cuando actúan solos. Como es evidente además de la Tabla 4, el porcentaje de conversión de ácido nítrico y propano es superior con el Ejemplo Inventivo 1C.

EJEMPLO 2

Efecto de la temperatura de reacción sobre la selectividad para nitrometano

Este ejemplo demuestra el efecto de la temperatura de reacción en la selectividad de hidrocarburos nitrados. Se realizan tres corridas a temperatura de reacción variable mediante el uso de las siguientes condiciones: relación molar de propano- ácido nítrico de 1,35: 1; concentración de ácido nítrico de 30 % en peso.; concentración de ácido acético de 57 % en peso; presión de 1400 psig (9.653 MPa); y tiempo de permanencia de 2 minutos. Las temperaturas probadas (temperatura de aceite caliente) son 180, 200 y 235 °C. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Como se demuestra en la Tabla 5, se observa selectividad para nitrometano en aumento con la temperatura del reactor creciente, mientras que la selectividad para 2-nitropropano permanece esencialmente constante con las tres temperaturas

Tabla 5

Temperatura (°C)	Selectividad en % molar el nitrometano	Selectividad en % molar para el 2-nitropropano
180	11,2	78,6
200	15,8	74,3
235	28,0	61,9

EJEMPLO 3

Efecto de la concentración de ácido acético

Este Ejemplo demuestra el efecto de la concentración de ácido acético en la selectividad de hidrocarburos nitrados. Se realizan tres corridas en concentración variable de ácido acético mediante el uso de las siguientes condiciones: relación de propano:ácido nítrico de 1,35: 1; concentración de ácido nítrico del 30 % en peso; presión de 1400 psig (9,653 MPa); tiempo de permanencia de 2 minutos; temperatura del aceite caliente de 235 °C. Las concentraciones de ácido acético son 20 por ciento en peso, 40 por ciento en peso y 57 por ciento en peso. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

Como se demuestra en la Tabla 6, se observa selectividad para nitrometano en aumento con concentración de ácido acético creciente, mientras que la selectividad para 2-nitropropano permanece esencialmente constante.

Tabla 6

Concentración de ácido acético (%)	Selectividad en % molar el nitrometano	Selectividad en % molar para el 2-nitropropano
20	6,6	82,5
40	9,6	78,6
57	28,0	61,9

EJEMPLO 4

Efecto de la Relación molar de propano con ácido nítrico sobre la selectividad para nitrometano

Este Ejemplo demuestra el efecto de la relación molar de propano-ácido nítrico sobre la selectividad para nitrometano. Las condiciones del proceso son como sigue: la concentración de ácido acético de 57 por ciento en peso; concentración de ácido nítrico de 30 % en peso; presión de 1400-1700 psig (9,653-11,721 MPa); tiempo de permanencia de 90-120 seg; temperatura del aceite caliente de 235 °C. Las relaciones molares de propano-ácido nítrico se varían de aproximadamente 0,4:1 a aproximadamente 1,4:1. Los resultados se muestran en la Figura 1. Como puede verse en la Figura 1, la selectividad para nitrometano puede variarse fácilmente mediante la variación de la relación de propano con ácido nítrico. En este Ejemplo, la selectividad para nitrometano se muestra en porcentaje en peso, calculado como sigue:

Selectividad para el nitrometano (%) = $100 \times \text{g de nitrometano} / \text{g de hidrocarburos nitrados formados}$

EJEMPLO 5

Nitración de propano/ácido propiónico

Este ejemplo demuestra la mejora de la selectividad para nitroetano en una composición de hidrocarburos nitrados, a través de la nitración de un suministro de ácido propiónico/propano. Las siguientes condiciones del proceso se usan: presión de reacción de 1400 psig (9,653 MPa); temperatura del aceite caliente de 235 °C; relación molar de propano-ácido nítrico de 1,35:1; una concentración de ácido nítrico de 30 por ciento en peso. La composición de la alimentación acuosa contiene 30 por ciento en peso de ácido nítrico, 57 por ciento en peso de ácido propiónico, y 13 por ciento en peso de agua. Los resultados del balance de masa para la reacción se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7

Componente	Alimentación (g)	Efluente (g)
Propano	390	231
Ácido nítrico	414	0,5
Agua	178	269
Ácido propiónico	789	683
Ácido acético	0	40,5
Acetona	0	28,3
Nitrometano	0	7,4
Nitroetano	0	76,6
2-Nitropropano	0	146
1-Nitropropano	0	15,0
2,2 - Dinitropropano	0	2,2
Óxido nítrico	0	39,9
Óxido nitroso	0	9,3
Nitrógeno	0	9,3
Monóxido de carbono	0	15,7
Dióxido de carbono	0	90,5

Varias mediciones de rendimiento de la reacción se proporcionan en la Tabla 8.

Tabla 8

Conversión de ácido nítrico	99,9
Conversión de propano	40,8
Conversión en % molar a hidrocarburos nitrados	59
Selectividad en % molar para el nitrometano	4
Selectividad en % molar para el nitroetano	34
Selectividad en % molar para el 1-nitropropano	6
Selectividad en % molar para el 2-nitropropano	55

Los resultados del Ejemplo 5 demuestran la selectividad mejorada para nitroetano cuando se usa ácido propiónico como el reactivo de conjunto.

EJEMPLO 6

Nitración de propano/ácido n-butírico

Este ejemplo demuestra la mejora de la selectividad para 1-nitropropano en una composición de hidrocarburos nitrados, a través de la nitración de una alimentación de ácido n-butírico/propano. Las siguientes condiciones del proceso se usan: presión de reacción de 1400 psig (9,653 MPa); temperatura del aceite caliente de 220 °C; relación molar de propano-ácido nítrico de 0,55:1; una concentración de ácido nítrico de 30 por ciento en peso; un tiempo de permanencia de 120 seg. La composición de la alimentación acuosa contiene 30 % en peso de ácido nítrico, 57,1 % en peso ácido n-butírico, 12,9 % en peso de agua. Los resultados del balance de masa para la reacción se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9

Componente	Alimentación (g)	Efluente (g)
Propano	235	101
Ácido nítrico	306	11,6
Agua	131	289
Ácido acético	0	23,3
Ácido n-butírico	582	545
Acetona	0	16,8
Nitrometano	0	4,4
Nitroetano	0	10,0
2-Nitropropano	0	93,2
1-Nitropropano	0	95,4
2,2 - Dinitropropano	0	1,1
Óxido nítrico	0	26,9
Óxido nitroso	0	7,4
Nitrógeno	0	12,6
Monóxido de carbono	0	8,1
Dióxido de carbono	0	63,2

Varias mediciones de rendimiento de la reacción se proporcionan en la Tabla 10.

Tabla 10

Conversión de ácido nítrico	96,2
Conversión de propano	57,2
Conversión en % molar a hidrocarburos nitrados	67
Selectividad en % molar para el nitrometano	3
Selectividad en % molar para el nitroetano	6
Selectividad en % molar para el 1-nitropropano	46
Selectividad en % molar para el 2-nitropropano	45

Los resultados del Ejemplo 6 demuestran la mejor selectividad para 1-nitropropano cuando se usa ácido n-butírico como el reactivo de conjunto.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso en fase mixta líquido-vapor para preparar una composición de hidrocarburos nitrados que contiene dos o más compuestos de la Fórmula I:



5

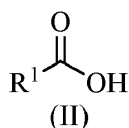
10

en donde R es independientemente en cada compuesto grupo hidrocarburo C₁-C₁₂ opcionalmente sustituido con 1 o 2 grupos NO₂ adicionales, el proceso comprende:

15

(a) formar una mezcla de reacción que comprende una materia prima de alimentación de hidrocarburos y una alimentación acuosa, en donde la alimentación acuosa comprende agua, entre 10 y 35 por ciento en peso de ácido nítrico, y al menos 15 por ciento en peso de un ácido carboxílico de la Fórmula II;

20



25

en donde R¹ es alquilo C₁-C₁₂ o cicloalquilo C₃-C₁₂, en donde dicho cicloalquilo C₃-C₁₂ es opcionalmente alquilo sustituido; y

30

(b) reaccionar la mezcla a una presión de reacción de al menos 500 psi (3400 kPa) y una temperatura de reacción de mayor que 140 grados Celsius y menor que 325 grados Celsius para proporcionar una corriente de productos que comprende la composición de hidrocarburos nitrados.

35

2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde la corriente de productos comprende además un subproducto de un ácido carboxílico y al menos una porción del subproducto de ácido carboxílico se recicla y usa como el ácido carboxílico de la etapa (a).

40

3. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-2 en donde la alimentación acuosa comprende al menos 40 por ciento en peso del ácido carboxílico de la Fórmula II.

45

4. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3 en donde la materia prima de alimentación de hidrocarburos es un alcano C₃-C₁₂.

5. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4 en donde la materia prima de alimentación es propano.

6. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5 en donde el ácido carboxílico de la Fórmula II es ácido acético.

7. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6 en donde la composición de hidrocarburos nitrados comprende nitrometano y 2-nitropropano.

50

8. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7 en donde la reacción se lleva a cabo en un reactor configurado de flujo descendente.

55

9. Un proceso en fase mixta líquido-vapor para preparar una composición de hidrocarburos nitrados, el proceso comprende:

(a) formar una mezcla de reacción que comprende propano y una alimentación acuosa que comprende agua, entre 10 y 35 por ciento en peso de ácido nítrico, y al menos aproximadamente 15 por ciento en peso de ácido acético; y

60

(b) reaccionar la mezcla a una presión de al menos aproximadamente 1000 psi y una temperatura de entre aproximadamente 180 y 325 grados Celsius para proporcionar una corriente de productos que comprende la composición de hidrocarburos nitrados.

65

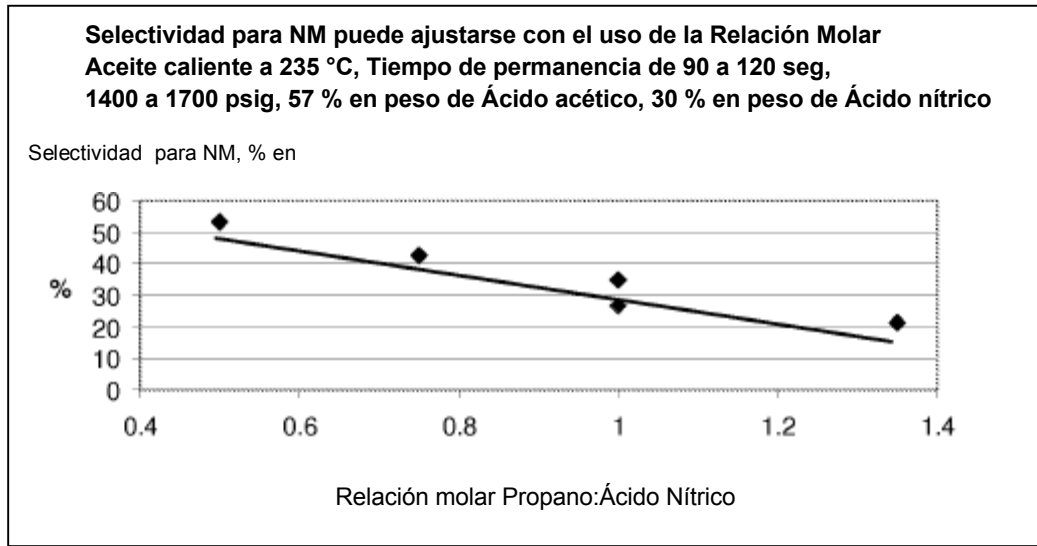


FIGURA 1