

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 169**

51 Int. Cl.:

C07C 201/08 (2006.01)

C07C 205/02 (2006.01)

B01J 19/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.04.2014 PCT/EP2014/058437**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.11.2014 WO14180678**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.04.2014 E 14720100 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.06.2018 EP 2994452**

54 Título: **Procedimiento para la producción de nitroalcanos en un reactor microestructurado**

30 Prioridad:

06.05.2013 EP 13166644

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

31.10.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BÖHLING, RALF;
HAYER, MICHAEL;
REHFINGER, ALWIN;
SCHELPER, MICHAEL;
MELDER, JOHANN-PETER;
ERNST, MARTIN y
TELES, JOAQUIM HENRIQUE**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 688 169 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de nitroalcanos en un reactor microestructurado

La presente invención se relaciona con la producción de nitroalcanos mediante reacción de al menos un alcano con al menos un agente nitrante en fase gaseosa.

5 Los nitroalcanos se utilizan como disolventes industriales y representan importantes elementos componentes de la síntesis de moléculas más complejas. Los cuatro nitroalcanos más importantes desde un punto de vista industrial, nitrometano, nitroetano, 1-nitropropano y 2-nitropropano, se producen habitualmente por nitración a alta temperatura en fase vapor de propano (Enciclopedia Ullmann de Química Industrial, "Nitrocompuestos, Alifáticos", Capítulo 3 "Producción", Editorial Wiley-VCH, Weinheim, 2005). Como agente nitrante de la reacción radical se usa
10 ácido nítrico, donde el radical NO_2 representa la única especie activa. La transformación se lleva a cabo a una temperatura de 350°C a 450°C y una presión de 8 a 12 bar. El control de la temperatura de la reacción altamente exotérmica se consigue además de diferentes maneras, por ejemplo, a través de una operación con exceso de propano, la pulverización y evaporación del ácido nítrico líquido o el acortamiento del tiempo de permanencia en el reactor. La conversión del ácido nítrico a los productos perseguidos se encuentra por debajo del 50%. La parte
15 principal reacciona para dar NO_x y N_2 , donde el primero se recupera. Al retroalimentar el propano excedente puede convertirse del 60% al 80% del propano en nitroalcanos.

La patente GB 586,203 muestra un procedimiento para la producción de nitroparafinas mediante reacción de parafinas con un agente nitrante como dióxido de nitrógeno o ácido nítrico en fase gaseosa. El recipiente de
20 reacción está revestido por el interior con un forro, cuya superficie interna consista en un material vítreo, cerámico o refractario. Como ejemplo se describe la transformación de propano con dióxido de nitrógeno para dar nitropropano a una temperatura de 320°C a 350°C y una presión de 5,2 bar, donde la reacción se lleva a cabo en un reactor, cuyos canales de reacción están compuestos de vidrio de silicato de boro.

En la patente US 4,626,607 se describe un procedimiento para la producción de nitrometano. Además, se transforma metano en una reacción en fase gaseosa homogénea con ácido nítrico o dióxido de nitrógeno a
25 presiones de 1 a 35 bar y temperaturas de 270°C a 600°C en presencia de un activador. Como activador se emplean halógenos como cloro y bromo o derivados de los mismos.

La EP 0174600 B1 describe un procedimiento para la producción de nitroalcanos y compuestos nitroaromáticos a partir de un hidrocarburo olefinicamente insaturado, por ejemplo, un alqueno como propileno o buteno. La olefina se
30 pone en contacto en una zona de reacción con dióxido de nitrógeno o ácido nítrico a una presión de 2 a 20 bar y una temperatura de 100°C a 500°C.

También se conocen procesos bifásicos. Así, la WO 2009/129099 A1 describe un procedimiento de producción de nitropropanos como 2-nitropropano y 2,2-dinitropropano en un reactor por aspersión. Además, el propano gaseoso circula en contracorriente respecto a una disolución acuosa de ácido nítrico verticalmente descendente en el reactor a una presión de 68 a 109 bar y una temperatura de 215°C a 325°C.

35 El documento EP 1 932 821 A1 muestra la oxidación de ciclohexano líquido con gases que contienen oxígeno a altas temperatura y presión en una zona de reacción microestructurada con canales paralelos.

En el documento EP 2 048 129 A1, se describe la nitración de alcoholes a compuestos nitroxi en microrreactores con varios puntos de alimentación.

40 Los procedimientos conocidos tienen en común que, debido al potencial de riesgo de las sustancias utilizadas, es necesario un alto coste de seguridad, lo que requiere equipos complejos y costosos. Además, la selectividad respecto al nitroalcano deseado es insatisfactoria en la mayoría de los casos.

Se planteó el objeto de proporcionar un procedimiento, que tuviera una alta selectividad del nitroalcano deseado. Por selectividad se entiende aquí y en lo sucesivo el cociente de la cantidad molar del nitroalcano formado y la cantidad molar del alcano transformado. Además, el procedimiento debería poderse realizar de manera rentable en un
45 aparato, que cumpla los altos requisitos de seguridad debido a las sustancias involucradas.

Este objeto se resuelve con el objeto de la invención, como se establece en la reivindicación 1. Otros modos de operación favorables de la invención se encuentran en las reivindicaciones dependientes.

5 Conforme a la invención, al menos un alcano se transforma con al menos un agente nitrante en una zona de reacción microestructurada en fase gaseosa. El al menos un alcano puede encontrarse como sustancia pura o como mezcla con otras sustancias, por ejemplo, como mezcla con otros alcanos. El al menos un alcano, así como el al menos un agente nitrante se transportan en estado gaseoso a una presión de 1 bar a 20 bar a través de la zona de reacción y a una temperatura de 150°C a 650°C, preferentemente de 200°C a 350°C, de manera especialmente preferente de 250°C a 300°C. Los productos de reacción se enfrían tras la zona de reacción y se descargan para un uso posterior.

10 Preferentemente, la presión en la zona de reacción se selecciona lo más alta posible. Sin embargo, debería asegurarse además que los materiales de partida y los productos de reacción se encuentren en la zona de reacción aún en forma de vapor. Además, es preciso comprobar que, en el caso de una detonación, la máxima presión de detonación de ajuste pueda controlarse aún en la zona de reacción microestructurada.

Preferentemente, los alcanos son alcanos ramificados y/o no ramificados con de uno a veinte átomos de carbono.

15 Los agentes nitrantes apropiados incluyen óxidos de nitrógeno (NO_x), particularmente monóxido de nitrógeno y dióxido de nitrógeno. Se han mostrado especialmente apropiadas las mezclas de óxidos de nitrógeno y oxígeno, particularmente las mezclas de monóxido de nitrógeno y oxígeno. En una variante preferida se mezclan monóxido de nitrógeno y oxígeno, donde el dióxido de nitrógeno se produce, antes de que esta mezcla de agentes nitrantes se ponga en contacto con el alcano.

20 Por una zona de reacción microestructurada en el sentido de la invención se entiende una zona de un reactor, que esté provista de canales paralelos con diámetros hidráulicos de menos de 2,5 mm, preferentemente menos de 1,6 mm, y una superficie interna específica de más de 1600 m²/m³, preferentemente más de 2500 m²/m³. El diámetro hidráulico (d_h), según se entiende generalmente, se define como cuatro veces el cociente de la sección transversal de flujo (A_d) y el perímetro mojado (U_d) de un tubo o canal con sección transversal no circular, de forma que sea válido $d_h = 4 \cdot A_d / U_d$. La superficie interna específica (ASI) es igual al cociente de la superficie mojada (A_b) y el volumen (V) del tubo o canal, o sea/por consiguiente $ASI = A_b / V$. Para una sección transversal rectangular del canal con el ancho b y la altura h, por ejemplo, se origina, por consiguiente, suponiendo que la sección transversal no varía a lo largo de la longitud del canal, un diámetro hidráulico de $d_h = 2 \cdot b \cdot h / (b+h)$ y, suponiendo además que toda la superficie interna del canal está mojada, una superficie interna específica de $ASI = 2 \cdot (b+h) / (b \cdot h)$. En el caso de una sección transversal de canal circular con el diámetro "d" resultan, en las mismas condiciones, un diámetro hidráulico de $d_h = d$ y una superficie interna específica de $ASI = 4 / d$.

30 La dimensión mínima en cada dirección de una sección transversal a través de un canal es preferentemente de 0,05 mm, de manera especialmente preferente de 0,1 mm, particularmente de 0,2 mm. Este valor está determinado por la tolerancia de fabricación y el coste de fabricación en la producción de la zona de reacción microestructurada, así como por la vulnerabilidad ante obstrucciones. Los canales en la zona de reacción se denominarán en lo sucesivo también como canales de reacción. Tal zona de reacción puede estar formada por piezas compuestas modularmente, donde las piezas individuales tienen en puntos, en cada caso coincidentes, perforaciones o depresiones, que, en posición de uso, forman canales, a través de los que pueden llevarse las corrientes de material para la reacción o el transporte de calor. Los reactores microestructurados se caracterizan por una disipación del calor muy buena combinada con un transporte de sustancias muy rápido. Los espesores de pared entre los canales han de seleccionarse de forma que se asegure una seguridad intrínseca con mezclas de sustancias potencialmente explosivas.

45 En un modo de operación preferido de la invención, la nitración se realiza en presencia de una superficie interna inerte o pasivizada de la zona de reacción microestructurada. Para producir una superficie interna inerte o pasivizada, los canales de reacción pueden estar provistos de un revestimiento. De manera especialmente preferente, la superficie interna de la zona de reacción microestructurada está provista al menos parcialmente, en particular completamente, de un revestimiento de silicio.

Una superficie interna inerte o pasivizada de los canales de reacción contribuye al hecho de que se reduzcan o supriman completamente las reacciones secundarias no deseables en las paredes de los canales de reacción, lo que repercute de manera ventajosa en la selectividad y el rendimiento del producto deseado.

50 En una ordenación alternativa preferida de la invención, los materiales para la producción de la zona de reacción microestructurada se seleccionan de forma que tengan las mismas propiedades positivas que el revestimiento arriba descrito. De manera especialmente preferente, las paredes internas de los canales de reacción están hechas de un material inerte, particularmente de silicio, carburo de silicio o un vidrio, que, respecto al comportamiento inerte, tenga propiedades comparables, como vidrio de cuarzo o vidrio de borosilicato. De manera especialmente favorable, toda la zona de reacción microestructurada está hecha de dicho material inerte.

Una ventaja esencial de la zona de reacción microestructurada respecto a otros conceptos de reactor es la posibilidad de diseñar el reactor intrínsecamente seguro. De manera especialmente preferente, el espesor de pared entre dos espacios huecos en cada posición en la zona de reacción microestructurada se selecciona de forma que se proporcione la seguridad intrínseca contra explosiones detonantes.

5 Preferentemente, antes de la introducción en los canales de reacción, el alcano o mezcla de alcanos se mezcla con uno o más agentes de nitración para formar una mezcla de reacción gaseosa homogénea. Si una materia prima estuviera en forma líquida, preferiblemente se evaporaría primero antes de mezclarse con las demás materias primas. Los órganos de mezcla microestructurados adecuados son conocidos por el experto, así como las estructuras de distribución apropiadas, para distribuir la mezcla de reacción uniformemente por los canales de reacción. La mezcla de los materiales de partida se lleva a cabo favorablemente por debajo de la temperatura de reacción a una presión, a la que las sustancias implicadas están en forma de vapor. De este modo se evita una reacción no deseada de la mezcla fuera de la zona de reacción. Conforme a la invención, al menos una parte de los materiales de partida se mezcla sólo en la zona de reacción. El al menos un agente nitrante se alimenta a través de de dos a diez, particularmente de cuatro a seis puntos de alimentación distribuidos a lo largo de la zona de reacción.

15 En una ordenación favorable, en la que se utiliza una mezcla de óxidos de nitrógeno y oxígeno como agente nitrante, ha demostrado ser ventajoso suministrar una mezcla parcial rica en óxido de nitrógeno a la entrada del reactor y alimentar a través de los puntos de alimentación a lo largo de la zona de reacción una mezcla parcial rica en oxígeno. De manera especialmente favorable, a través de los puntos de alimentación a lo largo de la zona de reacción se alimenta una mezcla parcial que contiene principalmente oxígeno, de manera totalmente preferente se alimenta oxígeno elemental. El dióxido de nitrógeno está en equilibrio con el monóxido de nitrógeno y el oxígeno. El dióxido de nitrógeno se descompone en las condiciones de reacción típicas en monóxido de nitrógeno y oxígeno. Se ha demostrado que es ventajoso limitar esta llamada disociación del monóxido de nitrógeno a un máximo del 15%. Puede influirse sobre el grado de disociación seleccionando de manera adecuada la presión y la temperatura en la zona de reacción. Además, una alimentación intermedia de una mezcla parcial rica en oxígeno produce una reducción del grado de disociación. La razón molar de alcanos a agente nitrante es preferiblemente de 1:10 a 10:1, más preferiblemente de 1:5 a 5:1. La reacción de alcanos con el o los agente(s) nitrante(s) tiene lugar preferiblemente para un tiempo de permanencia en los canales de reacción de 1 s a 600 s, en particular de 20 s a 200 s.

30 En otro modo de operación, la nitración se lleva a cabo en presencia de un catalizador heterogéneo. El catalizador está preferentemente en forma sólida, por ejemplo, como lecho, en los canales de reacción. El catalizador puede también aplicarse en forma de un revestimiento sobre las paredes internas de los canales de reacción. En este caso, el revestimiento catalítico actúa como una superficie interna inerte o pasivizada de la zona de reacción microestructurada con respecto a las reacciones secundarias indeseadas.

35 En otro modo de operación conforme a la invención, se añade(n) a la mezcla de reacción además una o varias sustancias inertes, preferentemente nitrógeno o agua. Preferentemente, las sustancias inertes se agregan a la mezcla de reacción antes de entrar en la zona de reacción. En otra variante preferida, las sustancias inertes se añaden a la mezcla de reacción dentro de la zona de reacción.

40 En un modo de operación conforme a la invención, las corrientes parciales se combinan a partir de los canales de reacción después de salir de la zona de reacción y se descarga el producto de reacción. Las fases gaseosa y líquida que se forman al enfriar el producto de reacción pueden separarse y posteriormente procesarse por medio de procedimientos conocidos, como la destilación fraccionada. Los materiales de partida no transformados pueden devolverse a la zona de reacción microestructurada.

45 En un perfeccionamiento favorable de la invención, los productos de reacción se enfrían, tras la salida de la zona de reacción, en otra zona microestructurada al menos 10°C, preferentemente al menos 30°C. Esta zona se denominará en lo sucesivo también como zona de inmersión. Las temperaturas en la zona de reacción y la zona de inmersión pueden controlarse preferentemente por separado. Mediante el rápido enfriamiento de los productos de reacción tras la salida de la zona de reacción se reduce o impide completamente una posible reacción ulterior fuera de la zona de reacción, lo que repercute favorablemente en la selectividad deseada.

50 En un perfeccionamiento conforme a la invención, los productos de reacción se introducen, tras salir de la zona de reacción o de la zona de refrigeración, a otra etapa de síntesis. Allí pueden transformarse los nitroalcanos, por ejemplo, con un aldehído o cetona (reacción de Henry) o en una adición de Michael (por ejemplo, nitrilos o ésteres).

55 La Fig. 1 muestra esquemáticamente un concepto preferido de reactor para llevar a cabo el procedimiento conforme a la invención. El concepto de reactor prevé una cascada de reactores de varios módulos de reactor 10, que, en el ejemplo representado, está diseñado con cinco etapas. Antes de la entrada en el primer módulo de reactor 10, se reúnen y se mezclan a través de una primera línea de alimentación 12 el alcano gaseoso y a través de una segunda línea de alimentación 14 el agente nitrante gaseoso, preferentemente monóxido de nitrógeno. A continuación, se

5 alimenta oxígeno a la mezcla a través de una alimentación de oxígeno 16, y la mezcla de reacción resultante se guía al primer módulo de reactor. Entre los módulos de reactor 10 individuales se prevé en cada caso una alimentación intermedia de oxígeno 17, que preferiblemente se puede controlar individualmente con respecto al caudal. Para eliminar el calor generado durante la reacción, los módulos del reactor 10 son atravesados por un medio refrigerante. En el ejemplo ilustrado, el medio refrigerante fluye a contracorriente respecto de la mezcla de reacción a través de la cascada de reactores. El medio refrigerante se introduce a través de una alimentación de refrigerante 20 al módulo de reactor más posterior de la cascada, atraviesa los módulos de la serie de atrás hacia delante, y sale del módulo más delantero a través de una salida de medio refrigerante 22. En función de la exigencia del calor a eliminar, se pueden realizar por supuesto otros conceptos de enfriamiento, además del circuito en serie a contracorriente ilustrado, por ejemplo, variantes en los circuitos de corrientes directas, corrientes cruzadas o paralelas. El experto conoce las interconexiones correspondientes y los medios refrigerantes adecuados.

15 Frente al estado actual de la técnica, en el que para altos rendimientos espacio-temporales son necesarios considerables excesos de alcano, según el procedimiento conforme a la invención puede obtenerse totalmente sin excesos de alcano una alta selectividad de hasta el 63% de nitroalcanos totales con conversiones de hasta el 90% de alcanos. La zona de reacción microestructurada es susceptible a interferencias y puede diseñarse especialmente compacta. No se requieren precauciones adicionales para la distribución uniforme de la mezcla de componentes en los canales individuales. La síntesis puede ejecutarse de manera intrínsecamente segura en la zona de reacción microestructurada.

20 En una ordenación preferida del procedimiento conforme a la invención se utiliza propano, para preparar de manera altamente selectiva 2-nitropropano. Son agentes nitrantes preferidos, en este caso, dióxido de nitrógeno, así como una mezcla de monóxido de nitrógeno y oxígeno. En la reacción de propano con dióxido de nitrógeno o monóxido de nitrógeno, la razón molar de los materiales de partida es de preferentemente de 0,8 a 1,5 mol de NO_x /mol de propano.

25 En otra ordenación preferida del procedimiento conforme a la invención se transforma isooctano con una mezcla de monóxido de nitrógeno y oxígeno para dar nitro-isooctano.

30 Frente a los métodos establecidos para la producción de nitroalcanos, el procedimiento conforme a la invención presenta las ventajas de que, debido a la zona de reacción microestructurada, son posibles un control de temperatura satisfactorio y eficaz y con ello una operación intrínsecamente segura. El potencial de riesgo se reduce de este modo considerablemente. Los aparatos necesarios son sencillos de construir, implementables a bajo coste y escalables por módulos.

El procedimiento conforme a la invención se describe más a fondo mediante los siguientes ejemplos.

Nitración de propano

35 La configuración experimental para la síntesis de nitropropano corresponde esencialmente al concepto de reactor representado en la Fig. 1, aunque la alimentación de los materiales de partida está ligeramente modificada. El monóxido de nitrógeno (NO) como agente nitrante y el oxígeno se alimentan por separado desde botellas de gas de manera controlada en volumen a un primer mezclador, donde ya se forma dióxido de nitrógeno (NO₂). La mezcla de gases se alimenta a un segundo mezclador. El propano fluye primero en forma líquida desde una botella de acero a presión de He a través de una zona de termostato ajustada a 100°C en un capilar. Allí se evapora el propano y se guía al segundo mezclador. Desde el segundo mezclador, la mezcla de reacción transforma en un primer módulo de reactor.

40 Como reactor se seleccionó un tubo capilar de 1/8" (diámetro interno de 1,4 mm), que está disponible en diferentes longitudes de hasta 60 m y arrollado de manera cilíndrica. Se asegura una transferencia de calor adecuada y está ubicado en un horno tubular de aire caliente, que puede regularse calentándolo con secador a temperaturas de hasta 400°C. para ello se ajustan correspondientemente la temperatura del aire y la velocidad de flujo del aire caliente. Fuera del horno de aire caliente se prevé además un calentamiento de protección, para compensar las pérdidas de calor y, de este modo, poder garantizar una temperatura uniforme del aire en el horno. El tubo capilar está recubierto con silicio por su superficie interna para inertizarlo. Para los ensayos comparativos se usó un tubo capilar no recubierto.

50 Para alimentar el oxígeno se prevén por fuera de la carcasa del horno varios puntos de alimentación, diseñados como piezas en T. En estos puntos se saca el capilar de reacción de la cámara del horno, se conecta a la pieza en T y se devuelve de nuevo a la cámara del horno. Además, el capilar de reacción no sobresale más de 5 cm de la cámara del horno. El oxígeno se lleva desde una botella de acero con control de cantidad a los puntos de alimentación.

La presión de entrada del mezclador, así como del reactor, se aseguran mediante válvulas de seguridad en las líneas de alimentación a la presión máxima definida de la síntesis, en este caso 15 bar.

- 5 La mezcla de producto que sale del reactor capilar se conduce a una zona, calentada a aproximadamente 200°C, para evitar una condensación. La mezcla de gases se expande a presión regulada a presión ambiente y se alimenta a través de una válvula de muestreo a un cromatógrafo de gases para su análisis en línea. A partir de ahí, la corriente de gas pasa a un recipiente de enfriamiento rápido en el que la corriente de gas pasa a un líquido de enfriamiento, donde se condensa al menos parcialmente. Como líquido de enfriamiento rápido se usa, por ejemplo, una disolución acuosa de isopropanol al 40% ó n-butanol.

Ejemplo comparativo 1

- 10 La longitud del reactor capilar fue de 60 m, el volumen del reactor fue de 92 ml. Como materiales de partida se alimentaron al reactor 5 NI/h de propano, así como monóxido de nitrógeno y oxígeno en la relación molar de propano: NO: O₂ = 1: 1: 0,5. El reactor se mantuvo a una presión de 12 bar y se calentó a una temperatura de 250°C. El análisis de la mezcla del producto mostró una selectividad de propano a 2-nitropropano del 54% a una conversión de propano del 49%.

15 Ejemplo Comparativo 2

La configuración del reactor, así como las condiciones de operación fueron las mismas que las del Ejemplo 1. Sin embargo, el oxígeno se suministró sobre-estequiométricamente. La relación molar de los materiales de partida era de propano: NO: O₂ = 1: 1: 1. El análisis de la mezcla de productos dio una selectividad de propano a 2-nitropropano del 42% para una conversión del propano del 78%.

20 Ejemplo conforme a la invención (alimentación intermedia de O₂)

- 25 En otros ensayos se varió de nuevo la razón molar de los materiales de partida a propano: NO: O₂ = 1: 1,2: 1,2, donde el oxígeno se introdujo a partes iguales / (3 veces 0,4) a la entrada del reactor, por un primer punto de alimentación a 20 m de longitud del reactor y por un segundo punto de alimentación a 40 m de longitud del reactor. Este modo de proceder con alimentación intermedia de oxígeno se probó para diferentes temperaturas y concentraciones de alimentación. La presión en el reactor alcanzó en cada caso 12 bar. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla. La selectividad del propano a otros nitroalcanos (1-nitropropano, nitroetano y nitrometano) en suma se halla para los resultados de los experimentos representados en el rango del 9% al 13%.

Alimentación de propano [NI/h]	Temperatura [°C]	Selectividad a 2-nitropropano [%]	Conversión de propano [%]
5	250	51	85
5	270	52	89
10	250	48	74
10	270	49	82
10	290	49	84
20	270	47	74
20	290	47	82

- 30 En un reactor menor se llevaron a cabo los experimentos descritos a continuación con ácido nítrico (HNO₃) y dióxido de nitrógeno (NO₂) como materiales de partida:

Ejemplo comparativo 3

Para la nitración de propano con ácido nítrico concentrado (65%), se impulsaron, en una razón molar de propano a HNO₃ de 4 a 1, una corriente de 5,6 NI/h de propano y una corriente de 6,2 g/h de HNO₃ (65%) por separado de manera continua como eductos en un capilar de acero inoxidable de 1/16" con una sección transversal circular y un

diámetro interno de 0,76 mm y una longitud de 3 m a una presión de 2 bar. Los capilares estaban en una cámara de horno, que se mantuvo por medio de aire caliente a una temperatura de 210°C. Los eductos se evaporaron en los capilares y se mezclaron aún en la cámara del horno en una segunda zona a 250°C a través de una pieza en T y a continuación se guiaron a una distribución con cuatro capilares de reacción paralelos, que estaba en una segunda cámara de horno posterior a la primera cámara de horno. Los capilares de reacción se calentaron por medio de aire caliente a una temperatura de 320°C. Cada uno de los cuatro capilares de reacción dispuestos en paralelo es un capilar de acero inoxidable de 1/16" con una sección transversal circular, un diámetro interno de 0,76 mm y una longitud de 10 m, que estaba recubierto por el interior con silicio. Todo el volumen de reacción de los cuatro canales paralelos alcanzó 18,2 ml. La distribución de las corrientes por los cuatro capilares y su posterior unión se llevaron a cabo mediante en cada caso tres piezas en T de tal manera que se obtuvieran trayectorias de flujo iguales, para asegurar un flujo uniforme a través de los cuatro canales. La presión en los capilares de reacción se mantuvo a 2 bar. El tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en los capilares de reacción fue de aproximadamente 4 s. El análisis de la mezcla de productos dio (descripciones en % en flujo) un 97,6% de propano, un 1,0% de 2-nitropropano y un 0,6% de 1-nitropropano. En condiciones experimentales por lo demás idénticas, se obtuvieron los siguientes resultados para temperaturas más altas en los capilares de reacción:

93,3% de propano, 2,5% de 2-nitropropano y 1,7% de 1-nitropropano a 340 ° C,

91.1% de propano, 3.3% de 2-nitropropano y 2.6% de 1-nitropropano a 360 ° C,

89,8% de propano, 3,2% de 2-nitropropano y 3,2% de 1-nitropropano a 380°C.

Ejemplo comparativo 4

Una corriente de 9,1 g/h de propano y una corriente de 9,7 g/h de NO₂ se transportaron por separado de manera continua como eductos a un capilar de acero inoxidable de 1/16" con una sección transversal circular y un diámetro interno de 0,76 mm y una longitud de 3 m a una presión de 12 bar. Los capilares estaban en una cámara de horno, que se mantuvo por medio de aire circulante a una temperatura de 280°C. Los eductos se evaporaron en los capilares y se mezclaron tras la cámara del horno en una segunda zona a 250°C mediante una pieza en T y se condujeron, a continuación, a un capilar de reacción, que estaba en la misma cámara de horno a una temperatura de 280°C. El capilar de reacción es un capilar de 1/16" con una sección transversal circular y un diámetro interno de 0,76 mm, una longitud de 7 m y un volumen de 3,5 ml, que estaba recubierto por el interior con silicio. El tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en el capilar de reacción alcanzó 8 s. El extremo de la zona de reacción estaba fuera de la cámara del horno en la zona templada a 250°C. La mezcla de productos se mezcló allí inmediatamente con una corriente de 2,5 g/h de vapor de agua, se expandió a 1 bar a través de una válvula de mantenimiento de la presión y se enfrió a 20°C en un tubo de doble camisa. Tanto la fase gaseosa como también la descarga de líquido en dos fases se analizaron. La conversión de propano fue del 6% para una selectividad del propano a los nitroalcanos del 84%. Las selectividades respecto a los componentes individuales fueron del 69%, 12%, 1% y 2% para 2-nitropropano, 1-nitropropano, nitroetano y nitrometano. Como subproductos se determinaron un 7% de metanol, un 8% de acetona y un 1% de ácido acético.

Ejemplo comparativo 5

En la misma configuración experimental que se describe en el Ejemplo 1, se alimentaron una corriente de 54 g/h de propano y una corriente de 10 g/h de NO₂ por separado de forma continua como eductos. La presión en los capilares alcanzó 12 bar, la cámara del horno se calentó a 400°C. La zona fuera de la cámara del horno tenía una temperatura de 250°C. El tiempo de permanencia en el capilar de reacción fue de 1,9 s. Al salir de los capilares de reacción, la mezcla de productos se mezcló con una corriente de 2,5 g/h de vapor de agua, se despresurizó a 1 bar a través de una válvula de mantenimiento de la presión y se enfrió a 20°C en un tubo de doble camisa. La descarga de líquido en dos fases se analizó. Respecto a los productos orgánicos formados existentes en la fase líquida de 0,12 g/h, se determinaron un 7% de ácido acético, un 28% de nitropropanos, un 4% de nitroetano y un 12% de nitrometano.

Ejemplo comparativo al ejemplo comparativo 5

Para comparar, el Ejemplo 6 se modificó en que se usó un capilar de reacción no revestido con silicio. Las corrientes de educto fueron de 51 g/h de propano y 11 g/h de NO₂, la corriente de vapor de agua añadida a la mezcla de productos fue de 5,6 g/h. La presión y las temperaturas fueron idénticas a las del Ejemplo 6. El tiempo de residencia en los capilares de reacción fue de 2,0 s. Respecto a los productos orgánicos formados existentes en la fase líquida de 0.1 g/h, se analizaron un 20% de ácido acético, un 7% de nitropropano, un 2% de nitroetano y un 14% de nitrometano.

Nitración de isooctano

La configuración experimental para la síntesis de nitro-isooctano corresponde esencialmente al concepto de reactor representado en la FIG 1. Sin embargo, la presión máxima del sistema está limitada a 5 bar y la materia prima originalmente líquida isooctano se evapora en un capilar a 200°C.

Ejemplo comparativo 6

- 5 Una corriente de 1 NI/h de NO y una corriente de 1 NI/h de O₂ se alimentaron por separado desde botellas de gas en una cantidad controlada de mezcla de gases a un primer mezclador, donde se formó dióxido de nitrógeno (NO₂). Esta mezcla de gases se alimentó como agente nitrante a un segundo mezclador. Ambos mezcladores estaban en un termostato ajustado a 200°C. Una corriente de 2 NI/h, correspondiente a 10,2 g/h, de isooctano se introdujo en un capilar de 1/16" de la misma zona de termostato. El isooctano se evaporó y se introdujo al segundo mezclador, donde se mezcló con el agente nitrante. Desde el segundo mezclador, la mezcla de reacción se transformó en el reactor, configurado como tubo capilar de 1/8" con un diámetro interno de 1,4 mm. La superficie interna del tubo estaba recubierta con silicio, su longitud alcanzó 15 m. El tubo capilar era cilíndrico arrollado y estaba en un horno tubular de aire caliente, que se calentó con secador a 250°C. La presión en las líneas de alimentación, la zona termostática y el reactor fue de 5 bar.
- 10
- 15 La corriente de producto que abandona el reactor se mantuvo a aproximadamente 200°C para evitar una condensación del producto, se despresurizó a presión ambiente y se llevó a análisis a través de una válvula de muestreo. Del análisis en línea, la corriente de gas se llevó ulteriormente a una caldera de inmersión, en que los productos de reacción líquidos sin presión se diluyeron en n-butanol como fluido de inmersión. En el análisis de gases en línea se encontraron un 69% en flujo de isooctano y un 8,3% en flujo de nitro-isooctano. La conversión a isooctano valió un 33%; la selectividad a nitro-isooctano, un 25%.
- 20

Ejemplo conforme a la invención

- 25 La configuración experimental conforme al Ejemplo 6 se varió en que como reactor se usó un tubo capilar de 1/8" de 60 m de longitud. Además, se previeron dos líneas de alimentación para la alimentación intermedia de oxígeno, que estaban tras un tercio y tras dos tercios de la longitud del reactor. La corriente de isooctano alcanzó 8 NI/h, correspondiente a 40,8 g/h; la corriente de NO fue de 4 NI/h. Esta se mezcló con una corriente de 1,33 NI/h de O₂, a través de las alimentaciones intermedias se añadieron una vez más 1,33 NI/h de O₂ a la mezcla de reacción, en suma, por consiguiente, asimismo 4 NI/h de oxígeno. En el análisis en línea se determinaron un 14,2% en flujo de isooctano y un 25,3% en flujo de nitro-isooctano. La conversión a isooctano se elevó al 88% con una selectividad al nitro-isooctano del 29%.

30

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción de nitroalcanos mediante reacción de al menos un alcano con al menos un agente nitrante en fase gaseosa, **caracterizado porque** la nitración se lleva a cabo en una zona de reacción microestructurada con canales paralelos con diámetros hidráulicos de menos de 2,5 mm y una superficie interna específica total de más de 1600 m²/m³, donde el alcano y el agente nitrante se transportan en forma gaseosa a una presión de 1 bar a 20 bar a través de la zona de reacción y se transforman a una temperatura de 150°C a 650°C y los productos de reacción se enfrían y se evacúan tras la zona de reacción, y donde como al menos un agente nitrante se utiliza una mezcla de óxidos de nitrógeno y oxígeno, donde una mezcla parcial rica en óxido de nitrógeno se alimenta a la entrada del reactor y una mezcla parcial rica en oxígeno se alimenta a través de de dos a diez puntos de alimentación a lo largo de la zona de reacción.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde la nitración se lleva a cabo en presencia de una superficie interna inerte o pasivizada de la zona de reacción microestructurada.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, donde la superficie interna de la zona de reacción microestructurada está provista de un revestimiento de silicio.
- 15 4. Procedimiento según la reivindicación 2, donde las paredes internas de los canales de reacción son de un material inerte, particularmente de silicio, carburo de silicio o un vidrio, que, respecto al comportamiento inerte, tenga propiedades comparables, como el vidrio de cuarzo o vidrio de borosilicato.
- 20 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, donde el espesor de pared entre dos espacios huecos en cada posición en la zona de reacción microestructurada se selecciona de forma que se asegure la seguridad intrínseca contra explosiones detonantes.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, donde a través de los de dos a diez puntos de alimentación se alimenta una mezcla parcial que contiene principalmente oxígeno, particularmente oxígeno elemental.
- 25 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, donde a la mezcla de reacción se le añaden además sustancias inertes, particularmente nitrógeno o agua.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, donde los productos de reacción se refrigeran, tras la salida de la zona de reacción, en otra zona microestructurada al menos 10°C, particularmente al menos 30°C.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8 para la producción de nitropropanos mediante reacción de propano con un agente nitrante a una presión de 1 bar a 20 bar y una temperatura de 200°C a 350°C.
- 30 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8 para la producción de nitro-isooctano mediante reacción de isooctano con un agente nitrante a una presión de 1 bar a 20 bar y una temperatura de 200°C a 350°C.

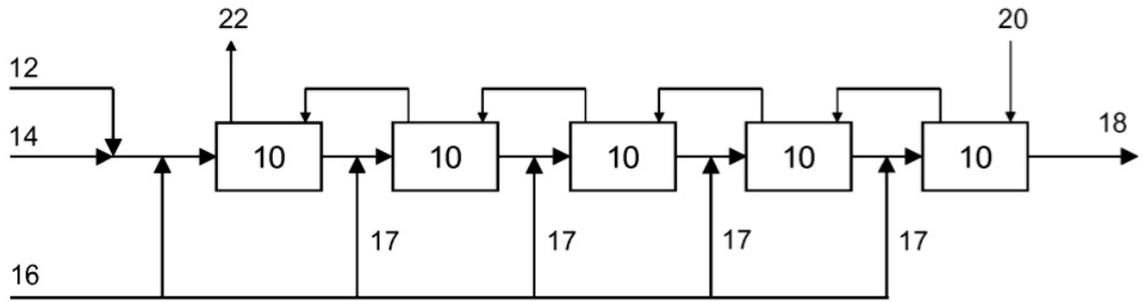


Fig. 1