



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112012008742-8 B1



(22) Data do Depósito: 06/10/2010

(45) Data de Concessão: 31/08/2021

(54) Título: PROCESSO DE FASE MISTRA LÍQUIDO-VAPOR PARA FAZER UMA COMPOSIÇÃO DE HIDROCARBONETO NITRADO

(51) Int.Cl.: C07C 205/02; C07C 201/08; C07C 201/14.

(30) Prioridade Unionista: 20/10/2009 US 61/253,143.

(73) Titular(es): ANGUS CHEMICAL COMPANY.

(72) Inventor(es): DANIEL M. TRAUTH; GEORGE D. GREEN; RAYMOND J. SWEDO.

(86) Pedido PCT: PCT US2010051619 de 06/10/2010

(87) Publicação PCT: WO 2011/049745 de 28/04/2011

(85) Data do Início da Fase Nacional: 13/04/2012

(57) Resumo: PROCESSO PARA FAZER UMA COMPOSIÇÃO DE HIDROCARBONETO O NITRADO É provido um processo para fazer hidrocarbonetos nitrados reagindo ácido nítrico aquoso e uma matéria-prima de hidrocarboneto e um ácido carboxílico sob condições de reação específicas.

PROCESSO DE FASE MISTA LÍQUIDO-VAPOR PARA FAZER UMA COMPOSIÇÃO DE HIDROCARBONETO NITRADO"

Campo da invenção

[0001] A invenção se refere a um processo para fazer hidrocarbonetos nitrados. O processo compreende reagir ácido nítrico aquoso com uma matéria-prima de hidrocarboneto e um ácido carboxílico sob condições específicas.

Antecedentes da invenção

[0002] A nitração de hidrocarbonetos geralmente produz uma variedade de produtos dependendo das condições de reação e da estrutura da matéria-prima. Por exemplo, o processo em fase vapor comercial para a nitração de propano resulta em uma mistura de quatro produtos de nitroalcano (nitrometano, 1-nitropropano, 2-nitropropano, e nitroetano) em concentrações relativas essencialmente fixas. Entretanto, certos produtos de hidrocarboneto poderão ser mais desejáveis que outros e a desejabilidade de produtos particulares poderá mudar na medida em que o fornecimento comercial e demanda comercialmente disponíveis mudem. Daí, tem sido uma meta, desde longa data, produzir seletivamente os compostos nitrados mais desejáveis às custas dos compostos menos desejáveis.

[0003] Em contraste com a nitração em fase vapor comercial, a nitração em fase líquido-vapor ou de alta pressão do propano foi postulada no passado como sendo uma técnica pela qual 2-nitropropano, frequentemente um hidrocarboneto nitrado mais desejável, poderá ser potencialmente produzido sem se fazer outros nitro-compostos menos desejáveis tipicamente formados durante a nitração em fase vapor -líquido. Vide, p.ex., a patente U.S. n° 2.489.320

(Nygaard et al.) e Albright, L.F. "Nitration of Paraffins", Chem. Engr., (1966), págs. 149-156.

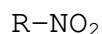
[0004] Apesar do otimismo inicial, a tecnologia da técnica anterior para nitrar propano na fase líquido vapor mista nunca foi prática por um número de razões, incluindo o fato de a conversão de ácido nítrico ser baixa, o ácido nítrico não sendo prontamente recuperável, problemas com a corrosão do reator por ácido nítrico, e a dificuldade de controlar a exotermia da reação.

[0005] Obter um alto rendimento de hidrocarboneto(s) nitrado(s) desejável(is) é um fator econômico importante a ser considerado, uma vez que baixos rendimentos necessitam do uso de mais alimentação e daí resultam custos mais altos. Ademais, quando ácido nítrico é usado como o agente nitrante, o ácido nítrico não reagido se torna um produto de rejeito e custos são incorridos para descartar os produtos de rejeito adequadamente. A alta conversão do hidrocarboneto reagente (a hidrocarbonetos nitrados) também é economicamente importante de maneira a minimizar capital e custos de energia associados com a purificação e a reciclagem de reagentes não reagidos.

[0006] Daí seria um avanço significativo neste campo prover processos mais econômicos, seletivos, e ambientalmente amigáveis para a manufatura de hidrocarbonetos nitrados desejáveis.

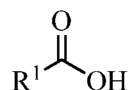
Sumário da invenção

[0007] A invenção provê um processo em fase vapor-líquido mista para fazer uma composição de hidrocarboneto nitrado contendo dois ou mais compostos da fórmula I:



(I)

[0008] O processo compreende: (a) formar uma mistura de reação compreendendo uma matéria-prima de hidrocarboneto e uma alimentação aquosa, sendo que a alimentação aquosa compreende água; entre cerca de 10 e cerca de 50 por cento em peso de ácido nítrico, e pelo menos cerca de 15 por cento em peso de um ácido carboxílico da fórmula (II):



(II)

sendo que R¹ é alquila C₁-C₁₂ ou cicloalquila C₃-C₁₂; e (b) reagir a mistura a uma pressão de reação e uma temperatura de reação de maneira a prover uma corrente de produto compreendendo a composição de hidrocarboneto nitrado. Os grupos R e R¹ são conforme definidos aqui.

Descrição dos desenhos

[0009] A figura 1 é um gráfico mostrando a seletividade a nitrometano como uma função da razão molar de propano para ácido nítrico, de acordo com uma concretização da invenção.

Descrição detalhada da invenção

[0010] Conforme notado acima, a invenção provê um processo em fase líquido-vapor mista para fazer uma composição de hidrocarboneto nitrado. A seleção da temperatura, pressão, o nível de diluição de ácido nítrico, juntamente com a seleção apropriada das matérias-primas de partida de hidrocarboneto e ácido carboxílico, conforme ensinado aqui, provêm um processo de nitração que é significativamente melhorado relativamente a processos da técnica anterior.

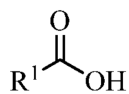
[0011] Por exemplo, descobriu-se surpreendentemente que a nitração de matéria-prima de hidrocarboneto e ácido carboxílico em conjunto, sob as condições descritas aqui,

desempenha de uma maneira que é melhor que seria esperada com base no desempenho individual da matéria-prima de hidrocarboneto e o ácido carboxílico quando nitrando separadamente. Em particular, é observado que tanto a eficiência da reação quanto a seletividade a hidrocarbonetos nitrados desejáveis é maior do que seria de outra maneira previsível.

[0012] Este melhoramento surpreendente em eficiência e seletividade permite vantajosamente que sejam manufaturados hidrocarbonetos nitrados de uma maneira economicamente eficaz, e com menos impacto ambiental. Adicionalmente, a habilidade de eficientemente obter a formação seletiva de hidrocarbonetos nitrados particulares provê um processo que se poderá prontamente adaptar a condições comerciais de suprimento e demanda. Por exemplo, caso haja uma demanda comercial aumentada para nitrometano, o processo da invenção poderá ser ajustado para favorecer a formação de mais nitrometano na mistura de produtos de hidrocarboneto nitrados. Conseqüentemente, custos associados com o armazenamento ou a disposição de materiais manufaturados em excesso poderá ser significativamente mitigado.

O processo da invenção compreende:

(a) formar uma mistura de reação compreendendo uma matéria-prima de hidrocarboneto e uma alimentação aquosa, sendo que a alimentação aquosa compreende água; entre cerca de 10 e cerca de 50 por cento em peso de ácido nítrico, e pelo menos cerca de 15 por cento em peso de um ácido carboxílico da fórmula (II):



(II)

onde R¹ é alquila C₁-C₁₂ ou cicloalquila C₃-C₁₂; e

(b) reagir à mistura a uma pressão de reação e uma temperatura de reação de maneira a prover uma composição de hidrocarboneto nitrado.

[0013] A matéria-prima de hidrocarboneto poderá incluir, sem limitação, um ou mais dos seguintes alcanos e cicloalcanos (incluindo cicloalcanos substituídos com alquila), tais como propano, isobutano, n-butano, isopentano, n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, 2,3-dimetilbutano, ciclohexano, ciclopentano, e metilciclohexano; arilalcanos, tais como etilbenzeno, tolueno, xilenos, isopropil benzeno, 1-metilnaftaleno e 2-metilnaftaleno e 4-metilbifenila; cicloalcanos fusionados; compostos de arila fusionados substituídos com alquila; e compostos de cicloalcano-arila fusionados (incluindo derivados substituídos com alquila), tais como tetralina, decalina, e metilnaftaleno. Os reagentes de nitração que já têm um ou mais substituintes também são contemplados contanto que o reagente ainda tenha hidrogênio disponível.

[0014] Em algumas concretizações, a matéria-prima é um alcano C₃-C₁₂ (incluindo um material linear ou ramificado) ou um cicloalcano C₃-C₁₂ (incluindo cicloalcanos substituídos com alquila). Em algumas concretizações, o alcano ou cicloalcano contém 3 a 10 átomos de carbono, alternativamente 3 a 8 átomos de carbono, alternativamente 3 a 6 átomos de carbono. Exemplos de alcanos C₃-C₁₂ e cicloalcanos C₃-C₁₂ incluem, mas não estão limitados a, n-decano, n-hexano, ciclohexano, n-

pentano, ciclopentano, n-butano, iso-butano, ou propano. Em algumas concretizações, propano é preferido.

[0015] No processo da invenção, o ácido carboxílico de fórmula II reage com o ácido nítrico para formar um hidrocarboneto nitrado. A porção ácida da molécula também sofre clivagem durante o processo. O ácido carboxílico é selecionado com base em que hidrocarboneto nitrado particular se deseje para enriquecer na mistura de produto de hidrocarboneto nitrado do processo global. Daí, por exemplo, o ácido acético resulta na formação aumentada de nitrometano, ácido propiônico em nitroetano, etc.

[0016] Ácidos carboxílicos para uso na invenção são geralmente de fórmula II conforme mostrado acima. O grupo R^1 do composto de fórmula II poderá ser alquila C_1-C_{12} linear ou ramificado ou poderá ser cicloalquila C_3-C_{12} (incluindo cicloalquila substituído com alquila). Em algumas concretizações, R^1 é alquila C_1-C_{10} , alternativamente alquila C_1-C_8 , alternativamente C_1-C_5 , alternativamente cicloalquila C_4-C_7 . Exemplos de ácidos carboxílicos de fórmula II adequados incluem, mas não estão limitados a, ácido acético, ácido propanóico, ácido butanóico, ácido hexanóico, e ácido 1-ciclohexilacético.

[0017] De acordo com a invenção, o ácido carboxílico de fórmula II compreende pelo menos cerca de 15 por cento em peso, alternativamente pelo menos cerca de 25 por cento em peso, alternativamente pelo menos cerca de 35 por cento em peso, alternativamente pelo menos cerca de 40 por cento em peso, alternativamente pelo menos cerca de 50 por cento em peso, ou alternativamente pelo menos cerca de 55 por cento em peso da alimentação aquosa de processo (água, ácido nítrico,

e ácido carboxílico). Em algumas concretizações, o ácido carboxílico compreende não mais que cerca de 75 por cento em peso, alternativamente não mais que cerca de 65 por cento em peso, da alimentação aquosa.

[0018] A corrente de produto do processo poderá conter ácidos carboxílicos, que poderão ser formados por oxidação da matéria-prima de hidrocarboneto e/ou são o resultado de material de partida não consumido. De acordo com algumas concretizações da invenção, pelo menos uma porção dos ácidos carboxílicos da corrente de produto poderá ser reciclada e usada como o ácido carboxílico de fórmula II da corrente de alimentação. O ácido carboxílico poderá ser isolado da corrente de produto usando técnicas bem conhecidas daqueles entendidos no assunto, incluindo destilação, extração líquido-líquido seguida de destilação, destilação azeotrópica, permeação por membrana, e extração aquosa. Tal reciclagem de componentes de corrente de produto resulta na redução de material de rejeito.

[0019] Em algumas concretizações, o ácido carboxílico de fórmula II poderá ser gerado *in situ* através da reação de um precursor, tal como um álcool ou um aldeído, com ácido nítrico. Por exemplo, etanol ou aldeído acético poderá ser usado para a formação *in situ* do ácido acético, ou 1-butanol poderá ser usado para a formação *in situ* de ácido butírico.

[0020] O ácido nítrico do processo da invenção é usado a uma concentração de pelo menos 10 por cento em peso com base no peso total da alimentação aquosa (água, ácido nítrico, e ácido carboxílico). Em algumas concretizações, a concentração de ácido nítrico é de pelo menos cerca de 15 por cento em peso, alternativamente pelo menos cerca de 20 por cento em

peso, alternativamente pelo menos cerca de 30 por cento em peso. Ademais, a concentração é de não mais que cerca de 50 por cento em peso. Em algumas concretizações, a concentração de ácido nítrico é de não mais que cerca de 40 por cento em peso, alternativamente de não mais que cerca de 35 por cento em peso. Em concretizações adicionais, a concentração de ácido nítrico entre cerca de 15 e cerca de 40 por cento em peso. Em outras concretizações, a concentração de ácido nítrico é entre cerca de 18 e cerca de 35 por cento em peso.

[0021] O processo é realizado em um reator que é preferivelmente feito ou revestido com um material resistente à corrosão, tal como titânio. O reator é opcionalmente envolvido por uma camisa com aberturas de entrada e saída para alimentar um fluido de transferência de calor. O líquido de transferência de calor, que poderá ser, por exemplo, um óleo, permite que a temperatura da reação seja controlada dentro dos parâmetros desejados.

[0022] Entretanto, deverá ser notado que, devido à reação entre o ácido nítrico e a matéria-prima de hidrocarboneto/ácido carboxílico é exotérmica, o uso de uma camisa e um fluido de transferência térmica não é requerido. A temperatura da reação poderá ser regulada de maneira a ficar entre os parâmetros desejados simplesmente regulando a taxa de adição e/ou a concentração dos reagentes.

[0023] Em algumas concretizações, o reator é operado um modo de fluxo descendente. Isto é, o reator, que é preferivelmente um reator de formato alongado e linear, tal como um tubo, é posicionado de maneira tal que os reagentes sejam adicionados através de uma abertura de entrada no ou próximo do topo do reator e então escoado para baixo no

reator durante um tempo de residência suficiente para permitir que ocorra a reação e a formação da corrente de produto contendo a composição de hidrocarboneto nitrado. A corrente de produto é coletada através de uma abertura de saída ou próximo ao fundo do reator.

[0024] A operação do reator em uma configuração de fluxo descendente provê certas vantagens relativamente a sistemas da técnica anterior, que geralmente utilizam um fluxo horizontal, ascendente, espiralado ou uma aparelhagem tipo autoclave de batelada. Em particular, a configuração em fluxo descendente da invenção provê compostos nitrados que contêm níveis relativamente baixos de subprodutos de oxidação comparativamente com tais sistemas da técnica anterior.

[0025] O reator é opcionalmente preenchido com um material de preenchimento para melhorar a misturação dos reagentes e a transferência térmica. O preenchimento também poderá ser usado para variar o volume do reator. Materiais de preenchimento adequados incluem, por exemplo, contas de vidro, preenchimentos aleatórios, ou preenchimentos estruturados, tais como aqueles tipicamente empregados em dispositivos de destilação. Outros materiais de preenchimento são conhecidos na técnica e poderão ser usados.

[0026] A matéria-prima de hidrocarboneto, ácido carboxílico de fórmula II, e ácido nítrico e água poderão ser misturados, ou parcialmente misturados, antes da entrada no reator ou, alternativamente, eles poderão ser adicionados individualmente, com misturação ocorrendo dentro do reator. Em algumas concretizações, Ademais, um ou mais dos reagentes e água, quer adicionados individualmente, quer em conjunto, poderá(ão) ser aquecido(s) antes da entrada do reator. Em

algumas concretizações, a razão molar de matéria-prima de hidrocarboneto para ácido nítrico é de pelo menos 0,3:1, alternativamente de pelo menos 0,4:1, alternativamente de pelo menos 0,5:1. Em algumas concretizações, a razão molar de matéria-prima de hidrocarboneto para ácido nítrico é de 0,8:1 ou menos ou, alternativamente 0,6:1 ou menos.

[0027] A temperatura de reação dentro do reator poderá ser controlada (por exemplo, com fluido de troca térmica gerado da reação) em mais que 140 graus Celsius a menos que 325 graus Celsius. Em outras concretizações, a temperatura poderá ser maior que 215 graus Celsius a menor que 325 graus Celsius. Em outras concretizações, a temperatura poderá ser maior que 180 graus Celsius ou maior que 200 graus Celsius, ou maior que 230 graus ou maior que 240 graus Celsius. Em concretizações adicionais, a temperatura poderá ser menor que 290 graus Celsius ou menor que 280 graus Celsius, ou menor que 270 graus ou menor que 250 graus Celsius. Em outras concretizações, a temperatura poderá estar entre cerca de 200 e 250 graus Celsius. Ainda em concretizações adicionais, a temperatura poderá estar entre cerca de 215 e 280 graus Celsius, ou entre cerca de 220 e 270 graus Celsius.

[0028] A pressão no reator deverá ser mantida em pelo menos cerca de 34 atm (500 psi), preferivelmente pelo menos cerca de 68 atm (1000 psi), e mais preferivelmente pelo menos cerca de 82 atm (1200 psi). Adicionalmente, a pressão poderá ser de menos que cerca de 109 atm (1600 psi), preferivelmente menos que cerca de 102 atm (1500 psi), e mais preferivelmente menos que cerca de 95 atm (1400 psi). Diversos métodos conhecidos na técnica poderão ser usados para manter a pressão dentro da faixa desejada, incluindo, por exemplo, com

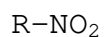
o uso de um regulador de retro-pressão.

[0029] O tempo de residência dos reagentes no reator é preferivelmente de pelo menos cerca de 30 segundos, mais preferivelmente pelo menos cerca de 90 segundos. O tempo de residência poderá ser controlado de diversas maneiras, incluindo, por exemplo, pelo comprimento e/ou largura do reator ou com o uso de um material de preenchimento. O tempo de residência é determinado dividindo o volume do reator pelas taxas de fluxo de entrada. Em seguida a um tempo de residência suficiente, os produtos de nitração são coletados de um reator através da abertura de saída do reator.

[0030] O processo da invenção resulta na nitração da mistura de matéria-prima de hidrocarboneto/ácido carboxílico. Isto é, são formados compostos onde pelo menos um dos átomos de hidrogênio do hidrocarboneto reagente e pelo menos um dos átomos de hidrogênio do ácido carboxílico são substituídos com um grupo nitro NO_2 (adicionalmente, conforme notado, a parcela ácido do ácido carboxílico é clivada). Átomos de hidrogênio adicionais em cada composto poderão opcionalmente ser substituídos com grupos nitro adicionais, resultando na formação de, por exemplo, dinitro-compostos. Conseqüentemente, a composição de hidrocarboneto nitrado que se forma no processo compreenderá uma mistura de hidrocarbonetos nitrados. Um ou mais dos hidrocarbonetos nitrados poderá(ão) ser separado(s) da corrente de produto e/ou adicionalmente purificado(s) por técnicas conhecidas, tais como de destilação, pervaporação, ou separação por membrana.

[0031] Conforme notado, a composição de hidrocarboneto nitrado formada no processo da invenção compreende uma

mistura de compostos nitrados. Em particular, a composição compreende dois ou mais compostos da fórmula I:



(I)

onde R é independentemente em cada ocorrência um grupo hidrocarboneto contendo 1-12 átomos de carbono. Exemplos de grupos hidrocarboneto incluem, sem limitação, alquila (linear ou ramificado), cicloalquila (incluindo cicloalquila substituído com alquila), cicloalquila fusionado; arila substituído com alquila; e cicloalquil-arila fusionado (incluindo derivados substituídos com alquila). O hidrocarboneto poderá opcionalmente ser substituído com 1 ou 2 grupos nitro adicionais.

[0032] Em algumas concretizações, o grupo R poderá ser um alquila linear ou ramificado $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ ou ele poderá ser cicloalquila $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ (incluindo cicloalquila substituído com alquila). Em algumas concretizações, R é alquila $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, alternativamente $\text{C}_1\text{-C}_8$, alternativamente $\text{C}_1\text{-C}_5$, ou alternativamente cicloalquila $\text{C}_4\text{-C}_7$, cada qual sendo opcionalmente substituído com um ou dois grupos nitro adicionais (adicionalmente ao grupo nitro já presente no composto de fórmula I).

[0033] Exemplos de fórmula I incluem, mas não estão limitados a, nitrometano, nitroetano, nitropropanos (p.ex., 1-nitropropano, 2-nitropropano, 2,2-dinitropropano), nitrobutanos (p.ex., 1-nitrobutano, 2-nitrobutano), 2-metil-2-nitropropano, nitropentanos (p.ex., 1-nitropentano, 2-nitropentano, 3-nitropentano), nitrohexanos (p.ex., 1-nitrohexano, 2-nitrohexano, 3-nitrohexano), nitrociclohexano, nitroheptanos (p.ex., 1-nitroheptano, 2-nitroheptano, 3-

nitroheptano, 4-nitroheptano), nitrooctanos (p.ex., 1-nitrooctano, 2-nitrooctano, 3-nitrooctano, 4-nitrooctano), nitrononanos (p.ex., 1-nitrononano, 2-nitrononano, 3-nitrononano, 4-nitrononano 5-nitrononano), e nitrodecanos (p.ex., 1-nitrodecano, 2-nitrodecano, 3-nitrodecano, 4-nitrodecano 5-nitrodecano).

[0034] Em uma concretização exemplificativa, o processo da invenção é usado para formar uma composição de hidrocarboneto nitrado compreendendo uma mistura de 2-nitropropano e nitrometano. O processo da concretização exemplificativa compreende:

(a) formar uma mistura de reação compreendendo propeno e uma alimentação aquosa compreendendo água, entre cerca de 10 e cerca de 50 por cento em peso de ácido nítrico, e cerca de 15 por cento em peso de ácido acético; e

(b) reagir a mistura a uma pressão entre cerca de 180 e cerca de 325 graus Celsius para prover uma corrente de produto compreendendo a composição de hidrocarboneto nitrado. Um ou mais dos hidrocarbonetos nitrados poderá(ão) ser separado(s) da corrente de produto.

[0035] Em uma concretização, a composição de hidrocarboneto nitrado é particularmente útil para formar uma composição de hidrocarboneto nitrado que seja enriquecida em nitrometano e/ou 2-nitropropano, ambos hidrocarbonetos nitrados altamente desejados. Processos da técnica anterior não foram capazes de prover esses materiais em um único processo com a seletividade e eficácia demonstradas pela invenção. Conforme mostrado pelos exemplos, o processo desta concretização é capaz de prover uma composição de hidrocarboneto nitrado que compreenda nitrometano a uma

seletividade de 67 por cento molares e 2-nitropropano uma seletividade de 28 por cento molares (vide exemplo 1C). Adicionalmente, o processo é capaz de prover uma eficiência (medida como conversão de materiais de partida consumida para hidrocarbonetos nitrados em oposição a outros produtos indesejados, tais como produtos de óxido) de mais que 90%.

[0036] Em algumas concretizações da concretização exemplificativa acima, o ácido acético compreende pelo menos cerca de 25 por cento em peso, alternativamente pelo menos cerca de 35 por cento em peso, alternativamente pelo menos cerca de 40 por cento em peso, alternativamente pelo menos cerca de 50 por cento em peso, ou alternativamente pelo menos cerca de 55 por cento em peso da alimentação aquosa (água, ácido nítrico e ácido acético). Em algumas concretizações, o ácido acético compreende não mais que 75 por cento em peso, alternativamente não mais que 65 por cento em peso.

[0037] Em algumas concretizações da concretização exemplificativa acima, a pressão de reação é de pelo menos 68 atm (1000 psi) e mais preferivelmente pelo menos cerca de 82 atm (1200 psi). Adicionalmente, a pressão preferivelmente poderá ser de menos que cerca de 109 atm (1600 psi), preferivelmente menos que cerca de 102 atm (1500 psi), e mais preferivelmente menos que cerca de 95 atm (1400 psi). Em concretizações adicionais, a pressão fica entre 88 atm (1300 psi) e 102 atm (1500 psi).

[0038] Em algumas concretizações da concretização exemplificativa acima, a temperatura da reação é de pelo menos cerca de 215 graus, pelo menos cerca de 230 graus, pelo menos cerca de 220 graus, pelo menos cerca de 230 graus ou pelo menos 240 graus. Em concretizações adicionais, a

temperatura é de não mais que cerca de 290 graus, não mais que 280 graus, ou não mais que cerca de 270 graus. Em ainda outras concretizações, a temperatura é entre cerca de 215 e cerca de 280 graus Celsius, ou entre 220 e 270 graus Celsius. Em concretizações adicionais, a temperatura é entre cerca de 220 e 250°C, alternativamente entre cerca de 230 e 240°C.

[0039] Os compostos de hidrocarboneto nitrados preparados pelo processo da invenção são úteis em uma ampla variedade de aplicações incluindo, por exemplo, como materiais de partida na síntese de compostos farmacêuticos, agentes neutralizantes, agentes endurecedores, e uma variedade de outros usos.

[0040] Os seguintes exemplos são ilustrativos da invenção, mas não são pretendidos como limitativos da sua abrangência. Salvo indicação em contrário, as razões, percentagens, partes, e assemelhados, usados aqui, são em peso.

Exemplos

[0041] Geral. Diversos aspectos da invenção são demonstrados usando um reator de escala laboratório. O reator é um reator de tubo simples de trocador de calor de tubo e camisa com um termopço localizado axialmente abaixo do centro do reator de maneira a determinar o perfil de temperatura ao longo do comprimento do reator. O reator tem 46" de comprimento e tem uma camisa que tem um DE de 1,25" de aço inoxidável 304 com uma tubulação de processo com DE de ½" (DI 0,37") de titânio tipo 2 e um termopço com DE de 1/8" (DI de 0,093") de titânio tipo 2. Um termoparmóvel, muito fino é inserido no termopço para medição do perfil de temperatura. O termopço pode ser removido e o reator ser enchido com preenchimento. O reator é montado verticalmente.

As corrente de ácido nítrico e propano são misturadas em um Swagelok "T" à temperatura ambiente antes de entrarem no reator. Óleo quente é usado para alimentar a camisa do reator contracorrente dos reagentes. O efluente do reator é resfriado em um trocador de calor de camisa e tubo usando água de rua como elemento de resfriamento. O efluente é então despressurizado com os gases e líquidos coletados, medido, e analisado.

[0042] Nos exemplos abaixo, o balanço de massa da reação de nitração é determinado por GC/MS para gases, aquosos, óleo de nitroalcano, e líquidos de lavagem, titulação Karl Fisher para teor de água, titulação potenciométrica para quantificação de ácido forte/fraco, e HPLC para identificação e quantificação de ácido fraco.

[0043] As medições mostardas nas tabelas abaixo são calculadas conforme segue:

[0044] Conversão de ácido nítrico (%) = $100 \times (\text{g de ácido nítrico de entrada} - \text{g de ácido nítrico de saída}) / \text{g de ácido nítrico de entrada}$;

[0045] Conversão de matéria-prima de hidrocarboneto (%) = $100 \times (\text{g de matéria-prima de hidrocarboneto de entrada} - \text{g de matéria-prima de hidrocarboneto de saída}) / \text{g de matéria-prima de hidrocarboneto de entrada}$;

[0046] Moles de matéria-prima de hidrocarboneto consumidos = $(\text{g de hidrocarboneto de entrada} - \text{g de matéria-prima de hidrocarboneto de saída}) / \text{peso mol. De matéria-prima de hidrocarboneto}$;

[0047] Moles de ácido carboxílico consumidos = $(\text{g de ácido carboxílico de entrada} - \text{g de ácido carboxílico de saída}) / \text{peso mol. Do ácido carboxílico}$;

[0048] Moles % de conversão a hidrocarbonetos nitrados = moles totais de hidrocarbonetos nitrados formados/(moles de matéria-prima de hidrocarboneto consumidos + moles de ácido carboxílico consumido);

[0049] Moles totais de hidrocarbonetos nitrados formados (no propano exemplo) = moles de nitrometano + moles de nitroetano + moles de nitropropanos + moles de dinitropropano;

[0050] Seletividade molar % de nitrometano = moles de nitrometano/moles totais de hidrocarbonetos nitrados formados;

[0051] Seletividade molar % de nitroetano = moles de nitroetano/moles totais de hidrocarbonetos nitrados formados;

[0052] Seletividade molar % de 1-nitropropano = moles de 1-nitropropano/moles totais de hidrocarbonetos nitrados formados;

[0053] Seletividade molar % de 2-nitropropano = moles de 2-nitropropano/moles totais de hidrocarbonetos nitrados formados;

[0054] Concentração de ácido carboxílico = g de ácido carboxílico de entrada/(g de ácido carboxílico de entrada + g de ácido nítrico de entrada + g de água de entrada).

Exemplo 1

Nitração de propano, ácido acético, e combinações

[0055] Este exemplo compara as reações de nitração de propano isoladamente (exemplo comparativo), ácido acético isoladamente (exemplo comparativo), e combinações de propano e ácido acético (exemplo inventivo). O exemplo demonstra a conversão aumentada de materiais de partida em produtos de hidrocarboneto nitrado bem como a seletividade aumentada a

nitrometano usando o processo da invenção. Ambas a conversão aumentada e a seletividade melhorada são maiores do que seria esperado com base no desempenho dos exemplos comparativos.

[0056] Exemplo Comparativo 1A: Nitração de Propano. Propano é nitrado usando ácido nítrico aquoso diluído como o agente nitrante com o reator descrito acima sob as seguintes condições de processo: pressão de reator de 1400 psi, temperatura de óleo quente de 235°C, razão molar de propano para ácido nítrico de 1,35:1, força de ácido nítrico (em água) de 29,8%, e tempo de residência de 120 segundos (com base no volume do reator dividido pela taxa de fluxo à temperatura ambiente e 1400 psi). Os resultados do balanço de massa são mostrados na tabela 1. As medições de desempenho são comparadas na tabela 1 abaixo.

Tabela 1. Balanço de massa para nitração de propano

Componente	Alimentação (g)	Efluente (g)
Propano	570	339
Ácido Nítrico	604	73,4
Água ¹	2538	2768
Ácido acético	0	73,4
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
Nitrogênio	0	14,5
Monóxido de Carbono	0	23,4
Dióxido de Carbono	0	56,7

¹ Água de entrada versus água de saída inclui água usada para lavar o gás de saída do reator.

Exemplo Comparativo 1B: Nitração de Ácido Acético. Ácido acético é nitrado sob as seguintes condições de processo:

pressão de reator 95 atm (1400 psi), temperatura de óleo quente 235°C, razão molar de ácido acético para ácido nítrico de 2:1, força de ácido nítrico (em água) a 30% p/p, e tempo de residência de 180 segundos. A composição da alimentação aquosa era de 30% p/p de ácido nítrico, 57,1% p/p de ácido acético, e 12,9% p/p de água. Os resultados do balanço de massa são mostrados na tabela 2. As medições de desempenho são comparadas na tabela 2 abaixo.

Tabela 2. Balanço de massa para nitração de ácido acético

Componente	Alimentação (g)	Efluente (g)
Propano	0	0
Ácido Nítrico	440	331
Água	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	3,7
Óxido Nítrico	0	25,7
Óxido Nitroso	0	4,7
Nitrogênio	0	6,2
Monóxido de Carbono	0	6,6
Dióxido de Carbono	0	82,3

Exemplo Inventivo C: Nitração de propano e ácido acético. Condições de processo: pressão de reação de 115,8 atm (1700 psig); temperatura de óleo quente de 235°C; razão molar de propano-ácido nítrico de 0,47:1; tempo de residência de 90 segundos com base. A composição de alimentação aquosa continha: 30% p/p de ácido nítrico, 57,1% p/p de ácido acético, e 12,9% p/p de água. Os resultados do balanço de massa para a reação são mostrados na tabela 3. As medições de desempenho são comparados na tabela 3 abaixo.

Tabela 3. Balanço de massa para nitração de propano/ácido acético

Componente	Alimentação (g)	Efluente (g)
Propano	158	83,4
Ácido Nítrico	483	1,3
Água	207	286
Ácido acético	920	750
Acetona	0	7,9
Nitrometano	0	172
Nitroetano	0	2,1
2-Nitropropano	0	106
1-Nitropropano	0	0
2,2-Dinitropropano	0	13,7
Óxido Nítrico	0	1,2
Óxido Nitroso	0	51,4
Nitrogênio	0	18,7
Monóxido de Carbono	0	29,1
Dióxido de Carbono	0	138

Tabela 4. Sumário de diversas medições de desempenho

Ex.*	Propano	Ácido Acético	°C	(psi) atm	Razão Propano/Ácido Nítrico	Concentração Ácido Acético	Conversão Ácido Nítrico	Conversão propano	Conver-são molar % a hidrocar-bonetos nitrados	Seletivi-dade molar % a nitro-metano	seletividade molar % a 2-nitro-propano
1A	Sim	Não	235	95 (1400)	1,35	n/d	87,9	40,6	57%	2,3%	83%
1B	Não	Sim	235	95 (1400)	n/a	57,1	24,9	n/d	30%	100%	0%
1C	Sim	Não	235	95 (1400)	0,47	57,1	99,7	47,3	92%	67%	28%

Exemplos 1A e 1B são comparativos. Exemplo 1C é inventivo.

[0057] Conforme pode ser visto na tabela 4, a nitração de propano isoladamente resulta em uma conversão percentual molar a hidrocarbonetos nitrados de 57% e seletividade ao nitrometano de apenas 2,3% (exemplo comparativo 1A). A nitração do ácido acético isoladamente, enquanto que esperadamente provendo nitrometano como o único alcano nitrado, entretanto exibiu uma conversão muito pobre de apenas 30% (exemplo comparativo 1B). Em contraste, a conversão a hidrocarbonetos nitrados com o exemplo 1C é de 92%, maior do que seria esperado com base no desempenho de propano isoladamente ou ácido acético isoladamente. Adicionalmente, a seletividade a nitrometano de 67%, acoplada à taxa de conversão melhor (92%), permite uma produção de nitrometano com maior eficiência que seria esperada a partir do desempenho de nitrometano e ácido acético atuando isoladamente. Também fica evidente da tabela 4 que a conversão percentual de ácido nítrico e propano é superior com o exemplo inventivo 1C.

Exemplo 2

Efeito da temperatura de reação na seletividade a nitrometano

[0058] Este exemplo demonstra o efeito da tmp de reação na seletividade a hidrocarbonetos nitrados. Três partidas são feitas em temperaturas de reação variáveis usando as seguintes condições: razão molar de propano-ácido nítrico de 1,35:1; concentração de ácido nítrico 30% p/p; concentração de ácido acético 57% p/p; pressão de 95 atm (1400 psig); e tempo de residência de 2 minutos. As temperaturas testadas (temperatura de óleo quente) foram 180, 200, e 235°C. Os resultados são mostrados na tabela 5.

[0059] Conforme demonstrado na tabela 5, observa-se que a

seletividade a nitrometano aumenta com o aumento da temperatura do reator, enquanto que a seletividade a 2-nitropropano se mantém essencialmente constante em todas as três temperaturas.

Tabela 5

Temperatura (°C)	Seletividade molar % a nitrometano	Seletividade molar % a 2-nitro-propano
180	11,2	78,6
200	15,8	74,3
235	28,0	61,9

Exemplo 3

Efeito da concentração de ácido acético

[0060] Este exemplo demonstra o efeito da concentração de ácido acético na seletividade a hidrocarbonetos nitrados. Três partidas são feitas usando as seguintes condições: razão molar de propano-ácido nítrico de 1,35:1; concentração de ácido nítrico 30% p/p; pressão de 95 atm (1400 psig); tempo de residência de 2 minutos; temperatura do óleo quente de 1235°C. As concentrações de ácido acético eram de 20 por cento em peso, 40 por cento em peso, e 57 por cento em peso. Os resultados são mostrados na tabela 6.

[0061] Conforme demonstrado na tabela 6, observa-se aumentar a seletividade com o aumento da concentração de ácido acético, enquanto que a seletividade a 2-nitropropano permanece essencialmente constante

Tabela 6

Concentração de Ácido Acético	Seletividade molar % a nitro-metano	Seletividade molar % a 2-nitro-propano
20	6,6	82,5
40	9,6	78,6
57	28,0	61,9

Exemplo 4

Efeito da Razão Molar de Propano para Ácido Nítrico na

Seletividade a Nitrometano

[0062] Este exemplo demonstra o efeito da razão molar de propano-ácido nítrico na seletividade a nitrometano. As condições de processo são conforme segue: concentração de ácido acético 57 por cento em peso; concentração de ácido nítrico de 30% p/p; pressão de 95-115,8 atm (1400-1700 psig); tempo de residência de 90-120 seg; temperatura do óleo quente de 235°C. As razões molares de propano-ácido nítrico são variadas de cerca de 0,4:1 a cerca de 1,4:1. Os resultados são mostrados na figura 1. Conforme pode ser visto da figura 1, a seletividade a nitrometano poderá ser prontamente variada variando a razão de propano para ácido nítrico. Neste exemplo, a seletividade a nitrometano é mostrada em percentual em peso, calculado conforme segue:

[0063] Seletividade a nitrometano (%) = $100 \times \frac{\text{g de nitrometano}}{\text{g de hidrocarbonetos nitrados formados}}$.

Exemplo 5

Nitração de propano/ácido propiônico

[0064] Este exemplo demonstra o melhoramento na seletividade de nitretano em uma composição de hidrocarboneto nitrado, pela nitração de uma alimentação de ácido propiônico/propano. As seguintes condições de processo são usadas: pressão de reação de 95 atm (1400 psig); temperatura do óleo quente de 235°C; razão molar de propano-ácido nítrico de 1,35:1; uma força de ácido nítrico de 30 por cento em peso. A composição de alimentação aquosa contém 30 por cento em peso de ácido nítrico, 57 por cento em peso de ácido propiônico, e 13 por cento em peso de água. Os resultados do balanço de massa para a reação são mostrados na tabela 7.

Tabela 7

Componente	Alimentação (g)	Efluente (g)
Propano	390	231
Ácido Nítrico	414	0,5
Água	178	269
Ácido Propiônico	789	683
Ácido acético	0	28,3
Acetona	0	7,4
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
Nitrogênio	0	9,3
Monóxido de Carbono	0	15,7
Dióxido de Carbono	0	90,5

Diversas medições de desempenho da reação são providas na tabela 8.

Tabela 8

Conversão Ácido Nítrico	99,9
Conversão de Propano	40,8
Conversão % molas a hidrocarbonetos nitrados	59
Seletividade molar % a nitrometano	4
Seletividade molar % a nitroetano	34
Seletividade molar % a 1-nitropropano	6
Seletividade molar % a 2-nitropropano	55

[0065] Os resultados do exemplo 5 demonstram a seletividade melhorada a nitrometano quando usando ácido propiônico como co-reagente.

Exemplo 6

Nitração de propano/ácido n-butírico

[0066] Este exemplo demonstra o melhoramento da seletividade a 1-nitropropano em uma composição de hidrocarboneto nitrado, pela nitração de uma alimentação de ácido n-butírico/propano. As seguintes condições de processo são usadas: pressão de reação de 95 atm (1400 psig);

temperatura do óleo quente de 220°C; razão molar de propano-ácido nítrico de 0,55:1; uma força de ácido nítrico de 30 por cento em peso; um tempo de residência de 120 seg. A composição de alimentação aquosa contém 30% p/p de ácido nítrico, 57,1% p/p de ácido n-butírico, 12,9% p/p de água. Os resultados do balanço de massa para a reação são mostrados na tabela 9.

Tabela 9

Componente	Alimentação (g)	Efluente (g)
Propano	235	101
Ácido Nítrico	306	11,6
Água	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
Nitrogênio	0	12,6
Monóxido de Carbono	0	8,1
Dióxido de Carbono	0	63,2

[0067] Diversas medições de desempenho da reação são providas na tabela 10.

Tabela 10

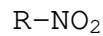
Conversão Ácido Nítrico	96,2
Conversão de Propano	57,2
Conversão % molas a hidrocarbonetos nitrados	6,7
Seletividade molar % a nitrometano	3
Seletividade molar % a nitroetano	6
Seletividade molar % a 1-nitropropano	46
Seletividade molar % a 2-nitropropano	45

[0068] Os resultados do exemplo 6 demonstram a seletividade melhorada a 1-nitropropano quando usando ácido n-butírico como o co-reagente.

[0069] Conquanto a invenção tenha sido descrita acima de acordo com suas concretizações preferidas, ela poderá ser modificada dentro do espírito e da abrangência desta divulgação. Daí pretende-se que este pedido cubra quaisquer variações, usos, ou adaptações da invenção usando os princípios gerais divulgados aqui. Ademais, pretende-se que o pedido cubra tais desvios da presente divulgação na medida em que caiam dentro da prática conhecida ou costumeira na técnica à qual a invenção pertence e que caiam dentro dos limites das seguintes reivindicações.

REIVINDICAÇÕES

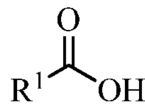
1. Processo de fase mista líquido-vapor para fazer uma composição de hidrocarboneto nitrado, contendo dois ou mais compostos da fórmula I:



(I)

onde R é independentemente em cada composto um grupo de hidrocarboneto C₁-C₁₂ opcionalmente substituído com 1 ou 2 grupos NO₂ adicionais, o processo sendo caracterizado pelo fato de compreender:

(a) formar uma mistura de reação compreendendo uma matéria-prima de hidrocarboneto e uma alimentação aquosa, sendo que a alimentação aquosa compreende água, entre 10 e 50 por cento em peso de ácido nítrico, e pelo menos 15 por cento em peso de um ácido carboxílico da fórmula (II):



(II)

sendo que R¹ é alquila C₁-C₁₂ ou cicloalquila C₃-C₁₂; e

(b) reagir a mistura em uma pressão de reação entre 34 atm (500 psi) e 109 atm (1600 psi), e uma temperatura de reação entre 180 graus Celsius e 325 graus Celsius para prover uma corrente de produto compreendendo a composição de hidrocarboneto nitrado.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a corrente de produto adicionalmente compreender um subproduto de ácido carboxílico e a pelo menos uma porção do subproduto de ácido carboxílico ser reciclada e usada como o ácido carboxílico da etapa (a).

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a alimentação aquosa compreender entre 15 e 40 por cento em peso do ácido nítrico.
4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a alimentação aquosa compreender pelo menos 40 por cento em peso do ácido carboxílico de fórmula II.
5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a matéria-prima de hidrocarboneto ser um alcano C_3-C_{12} .
6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a matéria-prima de hidrocarboneto ser propano.
7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o ácido carboxílico da fórmula II ser ácido acético.
8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a composição de hidrocarboneto nitrado compreender: nitrometano e 2-nitropropano.
9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a reação ser conduzida em um reator com configuração de fluxo descendente.
10. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a mistura de reação compreender propano; o ácido carboxílico da fórmula II ser ácido acético; e a pressão estar entre 68 atm (1000 psi) e 109 atm (1600 psi).

Seletividade a NM Pode Ser Ajustada Usando Razão Molar
Óleo quente 235 C, Tempo de Residência 90 a 120 seg.,
1400 a 1700 psig, 57% p/p Acido Acético, 30% p/p Acido Nítrico

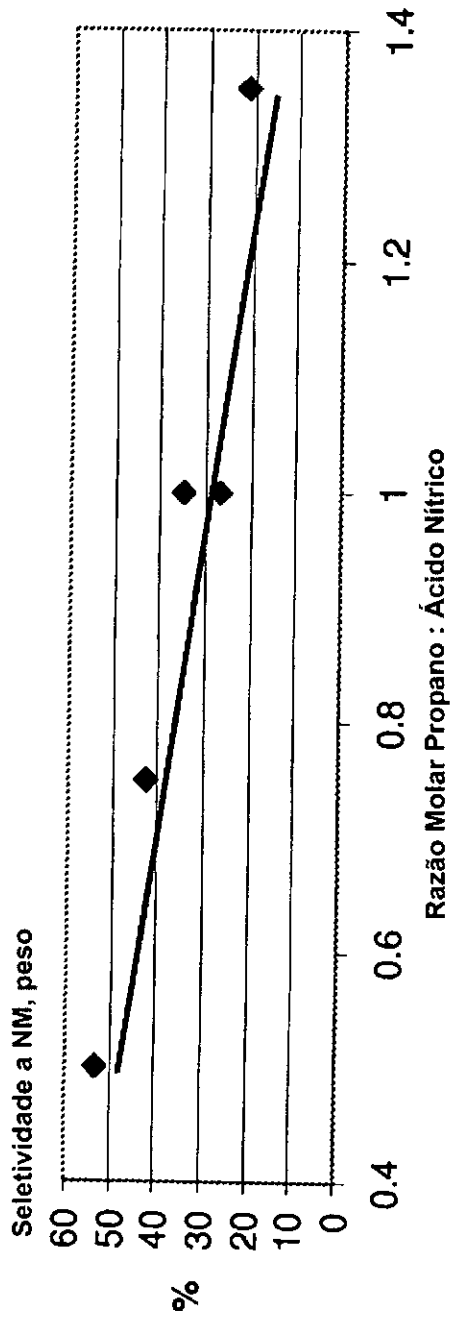


FIG.1