



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0907318-3 B1

(22) Data do Depósito: 08/04/2009

(45) Data de Concessão: 19/06/2018



(54) Título: PROCESSO PARA A FORMAÇÃO SELETIVA DE 2-NITROPROPANO E 2,2-DINITROPROPANO

(51) Int.Cl.: C07C 201/08; C07C 201/12; C07C 205/02

(30) Prioridade Unionista: 16/04/2008 US 61/045,378

(73) Titular(es): ANGUS CHEMICAL COMPANY

(72) Inventor(es): DANIEL M. TRAUTH; RICHARD L. JAMES

"PROCESSO PARA A FORMAÇÃO SELETIVA DE 2-NITROPROPANO E 2,2-DINITROPROPANO"

Campo da invenção

[001] A invenção refere-se a um processo para o preparo de nitropropanos, tais como 2-nitropropano e 2,2-dinitropropano. Mais especificamente, o processo compreende reagir ácido nítrico aquoso com propano sob condições específicas de reação.

Histórico da invenção

[002] 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 comercial em fase vapor para nitratação de propano resulta numa mistura de quatro produtos de nitroparafina (nitrometano, 1-nitropropano, 2-nitropropano e nitroetano), em concentrações relativas essencialmente fixas.

[003] Certos produtos, porém, podem ser mais desejáveis que outros e tem sido uma meta de longo prazo produzir seletivamente os compostos nitrados mais úteis às custas de compostos menos úteis. Ao contrário da nitração em fase vapor comercial, a nitração em fase mista vapor/líquido ou a alta pressão de propano foi postulada no passado como sendo uma técnica pela qual se pode produzir 2-nitropropano, uma nitroparafina potencialmente desejável, sem produzir os outros compostos de nitro tipicamente formados durante a nitração em fase vapor. Vide, por exemplo, a patente americana No. 2.489.320 (Nygaard et al.) e Albright, L.F., "Nitration of Paraffins", Chem.Engr.(1966), págs. 149-156.

[004] A tecnologia do estado da técnica para nitratar propano em fase vapor-líquido mista, porém, nunca foi prática

por vários motivos, inclusive pelo fato de a conversão de ácido nítrico ser baixa, o ácido nítrico não ser imediatamente recuperável, por problemas decorrentes de corrosão no reator causada pelo ácido nítrico e dificuldades para controlar a exotermia de reação.

[005] A obtenção de alto rendimento em hidrocarbonetos nitrados é um fator econômico crítico a ser considerado já que baixos rendimentos necessitam do uso de mais alimentação e, conseqüentemente resultam em custos mais elevados. Além disso, quando o ácido nítrico é utilizado como agente nitrante, o ácido nítrico não reagido se transforma em resíduo o que incorre em mais custos para disposição apropriada dos resíduos. A alta conversão do hidrocarboneto reagente é também economicamente crítica para minimizar capital e despesas com energia associados com a purificação e reciclagem de reagentes não reagidos. Existe a necessidade, portanto, de processos mais econômicos, seletivos e amigáveis ao ambiente para a fabricação de nitroparafinas seletivamente nitradas.

Breve sumário da invenção

[006] Em um aspecto, a invenção provê um processo para a nitração de propano. O processo da invenção impede a ocorrência dos problemas práticos encontrados no passado, tais como baixos rendimentos, baixas conversões e produção excessiva de resíduos. O processo compreende: reagir um propano com ácido nítrico aquoso a uma pressão de cerca de pelo menos 1000 psi e uma temperatura de entre cerca de 215 e cerca de 325 graus Celsius; e recuperar os compostos nitrados formados, sendo que o ácido nítrico aquoso é uma solução de 20 a 40 por cento em peso.

[007] Em outro aspecto, a invenção provê uma corrente de produto de um processo de nitração de nitroparafina que contém uma relação de peso de 2-nitropropano para 2,2-dinitropropano de cerca de pelo menos 15:1.

Descrição detalhada da invenção

[008] Conforme observado acima, em um aspecto, a invenção provê um processo para a nitração de propano com ácido nítrico. O uso das condições de reação aqui descritas, inclusive, particularmente, a temperatura de reação e a concentração de ácido nítrico na solução aquosa ácida, provê um processo de nitração que é significativamente melhorado em relação aos processos do estado da técnica.

[009] Uma vantagem importante do processo da invenção é que ele provê conversão aumentada de ácido nítrico em produto desejado. Assim, em algumas concretizações, a invenção é capaz de converter pelo menos 15 moles por cento, preferivelmente pelo menos 20 moles por cento, mais preferivelmente pelo menos 25 moles por cento, e ainda mais preferivelmente pelo menos 30 moles por cento, do ácido nítrico em 2-nitropropano e/ou 2,2-dinitropropano (calculado como moles de alimentação de ácido nítrico divididos pelos moles totais de 2-nitropropano e 2,2-dinitropropano formados). Pelo contrário, a conversão máxima de ácido nítrico em 2-nitropropano e 2,2-dinitropropano conforme descrito, por exemplo, no processo da patente americana No. 2.489.320 do estado da técnica é de 12 por cento (vide exemplo 1 da mesma).

[0010] Além dessa conversão melhorada em produto desejado, em algumas concretizações a invenção também permite o consumo de pelo menos 95% do ácido nítrico (determinado como segue:

(ácido nítrico dentro - ácido nítrico fora)/ácido nítrico dentro). O ácido nítrico convertido que não resulta em nitroparafinas, encontra-se na forma prontamente recuperada de óxido nítrico (NO).

[0011] Outra vantagem importante do processo da invenção é que ele provê conversão aumentada de matéria prima de hidrocarboneto em produto desejado em relação ao que se pode obter com os sistemas do estado da técnica. Assim, em algumas concretizações, a invenção pode converter cerca de pelo menos 10 moles por cento, preferivelmente cerca de pelo menos 15 moles por cento, mais preferivelmente cerca de pelo menos 20 moles por cento de propano de partida em produto de 2-nitropropano e/ou de 2,2-dinitropropano (determinado dividindo-se o número de moles de 2-nitropropano e 2,2-dinitropropano formados pelo número de moles de propano que é alimentado à reação). Ao contrário, a conversão de propano em 2-nitropropano e 2,2-dinitropropano, por exemplo, no exemplo 1 do processo do estado da técnica da patente americana No. 2.489.320 é de apenas 6,2 moles por cento.

[0012] Outro aspecto importante do processo da invenção, em comparação com os processos praticados comercialmente, é a quantidade reduzida de nitrometano gerado como subproduto. O nitrometano é um composto líquido detonável que requer equipamentos adicionais para manuseio seguro. Assim, sua redução é uma característica altamente desejável de qualquer processo de nitração comercial. Em algumas concretizações, o processo da invenção é capaz de prover produtos de nitração desejados contendo 3 por cento em peso ou menos, mais preferivelmente 1,5 por cento em peso ou menos, de nitrometano como subproduto. O baixo nível de nitrometano com

a invenção significa que o nitrometano pode ser removido como parte de corrente de resíduos, em vez de requerer manuseio e equipamentos especiais. Ao contrário, a concentração de nitrometano em processos comerciais para nitratação de propano pode ser de cerca de 25 por cento em peso (com base na porcentagem em peso de nitrometano em comparação com o peso total de nitrometano, nitroetano, 1-nitropropano e 2-nitropropano, os quatro principais produtos de processos comerciais).

[0013] Os aldeídos são outro subproduto em processos de nitratação. Quando presentes em quantidades suficientes, os aldeídos tornam o resíduo aquoso intratável através de técnicas de biotratamento, em lugar de requerer o uso de equipamentos para redução de aldeído. Tais equipamentos podem incrementar a complexidade e custos do processo de nitratação. É altamente desejável, portanto, que a concentração de aldeídos em correntes de resíduos seja reduzida. Conforme demonstrado no Exemplo 3, a corrente de resíduos no processo da invenção pode conter níveis suficientemente baixos de aldeído, tornando o biotratamento uma opção viável. O biotratamento, pelo contrário, não é geralmente uma opção nos processos comerciais, que, por sua vez, requerem disposições de resíduos perigosos em poço profundo.

[0014] De acordo com o primeiro aspecto da invenção, o propano é nitrado com ácido nítrico aquoso para formar 2-nitropropano e outras parafinas nitradas sob as condições específicas de processo aqui descritas. Vantajosamente, a reação de propano com ácido nítrico é conduzida num reator resistente à corrosão, tal como um reator de titânio. O

reator é opcionalmente envolvido por um casco provido de orifícios de entrada e saída para circulação de um fluido de troca térmica ao reator. O fluido de troca térmica que pode ser, por exemplo, um óleo, permite o controle da temperatura da reação dentro dos parâmetros desejados. Deve-se, porém, observar que pelo fato de a reação entre o ácido nítrico e o propano ser exotérmica, o uso de um casco e de um fluido de troca térmica não é necessário. A temperatura de reação pode ser regulada para situar-se dentro dos parâmetros desejados, simplesmente regulando-se a velocidade de adição e/ou a concentração dos reagentes.

[0015] Numa concretização preferida, o reator é operado num modo de fluxo descendente. Ou seja, o reator, que tem preferivelmente um formato alongado e linear, tal como um formato de tubo, é posicionado de forma tal que os reagentes sejam adicionados por meio de um orifício de entrada no ou próximo ao topo do reator e então escoem para baixo do reator por um tempo de residência suficiente para permitir que a reação ocorra e para que se forme o produto desejado. A mistura de produto é coletada por um orifício de saída no ou próximo ao fundo do reator.

[0016] A operação do reator numa configuração de fluxo descendente provê certas vantagens em relação aos sistemas do estado da técnica, que geralmente utilizam um aparelho do tipo autoclave horizontal, de fluxo ascendente, helicoidal ou de batelada. Em particular, a configuração de fluxo descendente da invenção provê compostos nitrados que contém níveis relativamente baixos de subprodutos de oxidação em comparação com os sistemas do estado da técnica.

[0017] Sem desejar vincular-se a nenhuma teoria

específica, acredita-se que as vantagens do reator de fluxo descendente resultam de sua capacidade de minimizar a quantidade e o tempo de residência da fase líquida dentro do reator. A fase líquida em geral contém uma razão molar baixa de hidrocarbonetos para ácido nítrico. Essa baixa razão molar favorece a química de oxidação às custas da nitração e a oxidação, portanto, ocorre principalmente na fase líquida. Num reator de fluxo descendente (também designado reator de leite gojetador) o gás é a fase contínua e o líquido escorre (goteja) pelas paredes ou pelo enchimento. Portanto, a quantidade de fase(s) líquida(s) num reator configurado para fluxo descendente é mantida em baixo nível e, conseqüentemente, a química de oxidação é minimizada.

[0018] Pelo contrário, num reator de fluxo ascendente, também designado como coluna de bolhas, o líquido é a fase contínua (e as bolhas emergem rapidamente da fase líquida contínua). Assim, um reator de fluxo ascendente maximiza a retenção de líquido. Conforme observado acima, como a oxidação ocorre principalmente na fase líquida, o reator de fluxo ascendente maximiza a formação de subprodutos de oxidação. De forma similar, as configurações de reator helicoidal e horizontal também aumentam o tempo de residência do líquido e, portanto, a química de oxidação, em comparação com um reator de fluxo descendente. Uma outra desvantagem de reatores helicoidais é o fato de não serem muito apropriados para produção em escala industrial, devido à dificuldade de se fabricar reatores de larga escala neste formato.

[0019] O reator é opcionalmente carregado com um material de enchimento apropriado para melhorar a mistura de reagente e a troca térmica e/ou para alterar o volume do reator. O

enchimento do reator é especialmente preferido quando for desejado o aumento da concentração de 2,2-dinitropropano na corrente de produto. Materiais de enchimento apropriados incluem, por exemplo, microesferas de vidro, enchimento aleatório, ou enchimento estruturado, tais como os tipicamente empregados em dispositivos de destilação. Outros materiais de enchimento são conhecidos no estado da técnica e também podem ser usados.

[0020] O propano e o ácido nítrico podem ser misturados, ou parcialmente misturados, antes do ingresso no reator, ou, alternativamente, podem ser adicionados individualmente, com a mistura ocorrendo no interior do reator. Além disso, os reagentes, sejam eles adicionados em conjunto ou individualmente, podem ser pré-aquecidos antes do ingresso no reator.

[0021] O ácido nítrico é liberado ao reator na forma de uma solução aquosa que contém cerca de pelo menos 10 por cento em peso, preferivelmente de cerca de pelo menos 15 por cento em peso, mais preferivelmente de cerca de pelo menos 20 por cento em peso, do ácido. Além disso, a solução não contém mais que cerca de 50 por cento em peso, preferivelmente não mais que cerca de 40 por cento em peso, e mais preferivelmente não mais que cerca de 35 por cento em peso. Em outras concretizações, a solução de ácido nítrico contém entre cerca de 15 e cerca de 40 por cento em peso do ácido. Em outras concretizações, a solução de ácido nítrico contém entre cerca de 18 e cerca de 35 por cento em peso do ácido.

[0022] A razão molar de propano para ácido nítrico deve ser de cerca de pelo menos 1:1, mais preferivelmente de cerca de pelo menos 1,2:1.

[0023] A temperatura de reação no reator é geralmente controlada (por exemplo, com fluido de troca térmica ou utilizando calor gerado da reação, conforme acima descrito), em cerca de pelo menos 215 graus Celsius, e em cerca de não mais que 325 graus Celsius. Em algumas concretizações, a temperatura é de não mais que cerca de 290 graus, de não mais que cerca de 280 graus, ou de não mais que cerca de 270 graus. Em outras concretizações, a temperatura situa-se entre cerca de 215 e 280 graus Celsius, ou entre cerca de 220 e 270 graus Celsius.

[0024] A pressão no reator deve ser mantida em cerca de pelo menos 1000 psi (68 atm), preferivelmente em cerca de pelo menos 1200 psi (72 atm). Ainda preferivelmente, a pressão é de cerca de 1600 psi (109 atm), ou menor, preferivelmente de cerca de 1500 psi (102 atm) ou menor, mais preferivelmente de cerca de 1400 psi (95 atm) ou menor. Em outras concretizações, a pressão situa-se entre cerca de 1200 psi (82 atm) e 1400 psi (95 atm). Vários métodos conhecidos no estado da técnica podem ser usados para manter a pressão dentro da faixa desejada, inclusive, por exemplo, mediante o uso de um regulador de contrapressão.

[0025] O tempo de residência dos reagentes no reator é preferivelmente de cerca de pelo menos 30 segundos, mais preferivelmente de cerca de pelo menos 90 segundos. O tempo de residência pode ser controlado de várias formas, inclusive, por exemplo, pelo comprimento e/ou largura do reator ou mediante o uso de material de enchimento. O tempo de residência é determinado dividindo-se o volume do reator pelas taxas de fluxo de entrada.

[0026] Após um tempo de residência suficiente, os produtos

de nitratação são coletados do reator através do orifício de saída do reator. Processamento adicional, tal como destilação, pode ser conduzido nos produtos de nitratação, para, por exemplo, isolar ou purificar os materiais particularmente desejados, tais como 2-nitropropano e/ou 2,2-dinitropropano.

[0027] Embora o 2,2-dinitropropano seja um produto útil da reação de nitratação da invenção, em algumas concretizações é desejável para produzir uma corrente de nitroparafina que seja enriquecida em 2-nitropropano. Conseqüentemente, num outro aspecto, a invenção provê uma corrente de produto, em particular, a porção orgânica da mesma, que é o produto direto de um processo de nitratação (ou seja, sem purificação adicional para enriquecer os compostos de nitroparafina específicos). A corrente de produto compreende 2-nitropropano; nitrometano; nitroetano; 1-nitropropano; e 2,2-dinitropropano. A relação de peso de 2-nitropropano para 2,2-dinitropropano na corrente é de cerca de pelo menos 15:1, preferivelmente de cerca de pelo menos 30:1, mais preferivelmente de cerca de pelo menos 40:1, ainda preferivelmente de cerca de pelo menos 50:1, e ainda mais preferivelmente de cerca de pelo menos 60:1.

[0028] O 2-nitropropano, preparado de acordo com a invenção, pode ser usado para o preparo de uma variedade de produtos a jusante, industrialmente úteis, inclusive, por exemplo, 2-nitro-2-metil-1-propanol (NMP), 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol (DMAMP), N-isopropilidroxilamina (IPHA), e 4,4-dimetil-1,3-oxazolidina. A preparação desses materiais de 2-nitropropano de partida é realizada mediante técnicas bastante conhecidas no estado da

técnica.

[0029] Por exemplo, o 2-nitro-2-metil-1-propanol (NMP) pode ser obtido através da reação de adição de 2-nitropropano (2-NP) e formaldeído na presença de um catalisador alcalino, tal como hidróxido de sódio ou trimetilamina. Vide, por exemplo, GB 1245469. Tipicamente, a reação envolve reagir em batelada ou continuamente 2-nitropropano com uma solução aquosa de formaldeído a uma razão molar de cerca de 1:1 2-NP para formaldeído e a uma temperatura de aproximadamente 70-80°C. O catalisador é utilizado numa quantidade suficiente para prover uma normalidade de 0,01-0,05 na mistura de reação. Tipicamente, a reação é conduzida sem solvente. O produto pode tipicamente ser utilizado diretamente na forma da solução aquosa ou cristalizado da solução aquosa ou recuperado na forma de sólido fundido por extração de solventes sob vácuo e congelando-se o NMP líquido em coletores ou outros recipientes.

[0030] O NMP pode ser reduzido a 2-amino-2-metil-1-propanol via hidrogenação na presença de níquel de Raney (vide "Nitro Alcohols" Kirk-Othmer Concise Encyclopedia of Chemical Technology, 1985, p.789-790, e patente americana No. 3.564.057, cada qual aqui incorporado por referência). Tipicamente, a hidrogenação é conduzida numa solução aquosa de metanol ou etanol a uma temperatura de cerca de 70-100°C e a uma pressão de 400-600 psig. O catalisador de níquel de Raney é usado numa concentração entre cerca de 2 e 10 por cento em peso do NMP a ser hidrogenado. O produto pode ser prontamente recuperado mediante filtração de catalisador, seguido de destilação de primeiros solventes, e então do produto AMP.

[0031] N-isopropilidroxilamina pode ser preparado através de hidrogenação de 2-nitropropano na presença de um catalisador de paládio (tal como Pd/Al₂O₃) por exemplo, de acordo com a patente americana No. 5.288.907, que é aqui incorporado por referência. Tipicamente, a hidrogenação é conduzida em água ou metanol a 50-75°C e a 30-600 psig H₂, com boa agitação por 4-6 horas. O produto é tipicamente recuperado filtrando-se o catalisador e então armazenando-o e utilizando-o diretamente como solução aquosa devido à estabilidade térmica mais baixa da hidroxilamina livre concentrada.

[0032] 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol é fabricado a partir de AMP mediante hidrogenação na presença de formaldeído e purificado através de destilação (vide "Alkanolamines" Kirk-Othmer Concise Encyclopedia of Chemical Technology", 1985, p.68-69, incorporado por referência). Tipicamente, a reação é conduzida em solvente metanol com 2-3 equivalentes molares de formaldeído para cada mol de AMP. Os reagentes são aquecidos com boa agitação a 100-160°C por 4-6 horas, a 400-700 psig de pressão de hidrogênio. O produto de DMAMP pode ser prontamente recuperado através de filtração de catalisador, seguido de primeira destilação de solventes, e então destilação do próprio produto.

[0033] 4,4-dimetiloxazolidina pode ser produzido através da reação de quantidades equimolares de formaldeído e 2-amino-2-metil-1-propanol (vide, por exemplo, BE 621923). Tipicamente, a reação é conduzida sem solvente a cerca de 50-70°C de temperatura por um período de 1-2 horas. O produto pode ser diretamente embalado e usado sem processamento adicional como a solução aquosa obtida da reação de

condensação.

[0034] Os exemplos a seguir são ilustrativos da invenção, não pretendendo, porém, restringir seu escopo.

EXEMPLOS

[0035] Geral. Vários aspectos da invenção são demonstrados utilizando-se um reator em escala laboratorial. O reator é um trocador de calor tubular tipo casco-e-tubo simples com um termopogo localizado axialmente abaixo do centro do reator para determinar o perfil de temperatura ao longo da extensão do reator. O reator tem 46" de comprimento e um casco em aço inoxidável 304 diâmetro externo 1,25" com uma tubulação de processo em titânio tipo 2 com um diâmetro externo (OD) de 1/2" (0,37" ID) e um termopogo em titânio tipo 2 com diâmetro externo de 1/8" (OD) (0,093" ID). Um termopar móvel e muito fino é inserido no termopogo para medição do perfil de temperatura. o termopogo pode ser removido e o reator carregado com o enchimento. O reator é montado verticalmente. As correntes de reagente de ácido nítrico e hidrocarboneto são misturadas num Swagelok "T" à temperatura ambiente antes do ingresso no reator. O óleo quente utilizado é alimentado ao casco do reator na corrente contrária aos reagentes. O efluente do reator é refrigerado num trocador de calor tipo casco-e-tubo utilizando água de abastecimento público como refrigerante. O efluente é então despressurizado com os gases e líquidos coletados, medidos, e analisados.

[0036] Nos exemplos abaixo, o balanço de massa da reação de nitração é determinado através de GC/MS para gases, soluções aquosas, óleo de nitroparafina, e líquidos purificadores, titulação Karl-Fischer para teor de água, titulação potenciométrica para quantificação de ácido

forte/fraco e HPLC para identificação e quantificação de ácido fraco.

[0037] As métricas mostradas nas Tabelas abaixo são calculadas conforme a seguir descrito:

[0038] Gramas de ácido nítrico consumido são calculados subtraindo-se os moles de NO no efluente dos moles de ácido nítrico na alimentação e então convertendo-se o número de moles em gramas utilizando o peso molecular de ácido nítrico. Isso responde pela recuperação de NO no gás de escape (efluente) na forma de ácido nítrico;

[0039] Gramas de nitroparafinas formadas = g de nitrometano + g de nitroetano + g 1-nitropropano + g 2-nitropropano + g 2,2-dinitropropano;

[0040] Rendimento Ácido Nítrico = gramas ácido nítrico consumido/g nitroparafinas formadas;

[0041] Rendimento propano = gramas propano consumido/g nitroparafinas formadas;

[0042] Conversão de ácido nítrico (%) = $100 \times (\text{ácido nítrico dentro} - \text{ácido nítrico fora}) / \text{ácido nítrico dentro}$;

[0043] Conversão de propano (%) = $100 \times (\text{propano dentro} - \text{propano fora}) / \text{propano dentro}$;

[0044] Seletividade de 2-nitropropano (%) = $100 \times \text{g 2-nitropropano} / \text{g nitroparafinas formadas}$;

[0045] Ácido acético formado: g ácido acético formado/g nitroparafinas formadas.

Exemplo 1. Nitratação de propano com ácido nítrico diluído:

Temperatura de óleo quente 225°C

[0046] O propano é nitrado utilizando-se ácido nítrico aquoso diluído como agente nitrante com o reator acima descrito nas seguintes condições de processo: 1400 psi de

pressão de reator, 255°C de pressão de óleo quente; razão molar de propano para ácido nítrico 1,4:1 25,5 % em peso de potência de ácido nítrico (em água), e tempo de residência de 120 segundos (com base no volume do reator dividido pela velocidade de fluxo das alimentações à temperatura ambiente e 1400 psi). O reator não foi carregado. Os resultados do balanço de massa são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1

Componente	Alimentação (g)	Efluente (g)
Propano	483	268
Ácido nítrico	489	18,8
Água ¹	2679	2966
Ácido acético	0	65,8
Acetona	0	2,9
Nitrometano	0	4,6
Nitroetano	0	2,4
2-nitropropano	0	234
1-nitropropano	0	32,5
2.2-dinitropropano	0	3,8
Óxido nítrico	0	94,4
Óxido nitroso	0	12,7
Nitrogênio	0	13,9
Monóxido de carbono	0	49,3
Dióxido de carbono	0	49,3

¹ Água dentro versus água fora inclui a água utilizada para lavar o gás de escape (efluente) do reator.

[0047] A métrica chave de desempenho da reação é provida na Tabela 2.

Tabela 2

Conversão ácido nítrico	96,2
Conversão propano	44,5
Rendimento ácido nítrico	0,98
Rendimento propano	0,78
Seletividade 2-nitropropano	84,4

[0048] Esses resultados demonstram a alta conversão e rendimentos dos reagentes no produto desejado, 2-nitropropano. Deve ficar entendido que esses resultados

referem-se a um reator de passagem simples. No processo completo, a maior parte do ácido nítrico não reagido deve ser reciclada para diluir a alimentação fresca de ácido nítrico, levando à conversão completa de ácido nítrico de aproximadamente 99%.

[0049] A conversão eficiente de matéria prima em produto desejado é um requisito chave crítico para uma produção em escala comercial de nitropropano, sendo uma vantagem significativa da invenção. A conversão é medida em termos de uma combinação de conversão e rendimentos de matéria prima. Os dados são apresentados na Tabela 3. Conforme se pode observar, os resultados do exemplo da invenção são aproximadamente três vezes maiores do que os reportados na patente americana No. 2.489.320.

Tabela 3

	US 2.489.320	Atual
Relação de peso de nitropropanos formados/ácido nítrico alimentado	0,188	0,55
Relação de peso de nitropropanos formados/propano alimentado	0,152	0,560

Nota: Na Tabela 3, os nitropropanos formados incluem 1-nitropropano, 2-nitropropano e 2,2-dinitripropano.

Exemplo 2: Nitratação de propano: Temperatura de óleo quente 235°C

[0050] O propano é nitrado utilizando ácido nítrico aquoso diluído como agente nitrante com o reator acima descrito nas seguintes condições de processo: pressão no reator 1400 psi, temperatura de óleo quente 235°C, razão molar de propano para ácido nítrico 1,35:1, potência de ácido nítrico 29,8% em peso (em água), e tempo de residência de 120 segundos (com base no volume do reator dividido pela velocidade de fluxo das

alimentações à temperatura ambiente e 1400 psi). O reator não foi carregado. Os resultados do balanço de massa são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4

Componente	Alimentação (g)	Efluente (g)
Propano	570	339
Ácido nítrico	604	73,4
Água 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
Nitrogênio	0	14,5
Monóxido de carbono	0	23,4
Dióxido de carbono	0	56,7

¹ Água dentro versus água fora inclui a água utilizada para lavar o gás de escape (efluente) do reator.

[0051] A métrica chave de desempenho da reação é provida na Tabela 5

Tabela 5

Conversão ácido nítrico	87,9
Conversão propano	40,6
Rendimento ácido nítrico	1,31
Rendimento propano	0,88
Seletividade 2-nitropropano	83,5

[0052] Esses resultados demonstram a alta conversão e rendimentos dos reagentes no produto desejado, 2-nitropropano.

[0053] A conversão eficiente de matéria prima em produto desejado é um requisito chave crítico para uma produção em escala comercial de nitropropano, sendo uma vantagem significativa da invenção. A conversão é medida em termos de

uma combinação de conversão e de rendimentos de matéria prima. Os dados são apresentados na Tabela 6. Conforme se pode observar, os resultados do exemplo da invenção são aproximadamente três vezes maiores do que os reportados na patente americana No. 2.489.320.

Tabela 6

	US 2.489.320	Atual
Relação de peso de nitropropanos formados/ácido nítrico alimentado	0,188	0,428
Relação de peso de nitropropanos formados/propano alimentado	0,152	0,454

Exemplo 3: Nitratação de propano: Temperatura de óleo quente 285°C

[0054] O propano é nitrado utilizando ácido nítrico aquoso diluído como agente nitrante com o reator acima descrito nas seguintes condições de processo: pressão no reator 1400 psi, temperatura de óleo quente 285°C, razão molar de propano para ácido nítrico 1,21:1, potência de ácido nítrico 20,0% em peso (em água), e tempo de residência de 75 segundos (com base no volume do reator dividido pela velocidade de fluxo das alimentações à temperatura ambiente e 1400 psi). O reator não foi carregado. Os resultados do balanço de massa são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7

Componente	Alimentação (g)	Efluente (g)
Propano	191	92,4
Ácido nítrico	226	13,8
Água	905	1029
Ácido acético	0	29,4
Acetona	0	9,6
Nitrometano	0	1,9
Nitroetano	0	1,3
2-nitropropano	0	127
1-nitropropano	0	12,4
2.2-dinitropropano	0	2,1
Óxido nítrico	0	32,8
Óxido nitroso	0	4,0
Nitrogênio	0	0,3
Monóxido de carbono	0	7,7
Dióxido de carbono	0	16,9

[0055] A métrica chave de desempenho da reação é provida na Tabela 8.

Tabela 8

Conversão ácido nítrico	93,9
Conversão propano	51,5
Rendimento ácido nítrico	1,09
Rendimento propano	0,68
Seletividade 2-nitropropano	87,7

[0056] Esses resultados demonstram a alta conversão e rendimentos dos reagentes no produto desejado, 2-nitropropano.

[0057] A conversão eficiente de matéria prima em produto desejado é um requisito chave crítico para uma produção em escala comercial de nitropropano, sendo uma vantagem significativa da invenção. A conversão é medida em termos de uma combinação de conversão e de rendimentos de matéria prima. Os dados são apresentados na Tabela 9. Conforme se pode observar, os resultados do exemplo da invenção são aproximadamente três vezes maiores do que os reportados na patente americana No. 2.489.320.

Tabela 9

	US 2.489.320	Atual
Relação de peso de nitropropanos formados/ácido nítrico alimentado	0,188	0,626
Relação de peso de nitropropanos formados/propano alimentado	0,152	0,743

Exemplo 4: Comparação de Biotratabilidade de água servida

[0058] Foi conduzido um teste de biotratamento contínuo com duração de 49 dias (instalado como um sistema de reator anóxico/aeróbico de duplo estágio) da corrente de produto do exemplo 2, destilada para remover nitroparafinas solúveis. O teste de biotratamento demonstra 99,7% remoção de nitrato e 99,4% de remoção de COD (demanda química-oxigênio) indicando excelente tratabilidade. Não se observou nenhum indício de toxicidade na bioconversão carbonácea ou nas reações de desnitrificação/nitrificação.

[0059] O biotratamento não é prático com a corrente de resíduos do processo comercial, principalmente devido à presença de grandes quantidades de aldeídos. A disposição em poço profundo é utilizada nos processos comerciais.

Exemplo 5: Efeito de Temperatura Interna do Reator sobre a Concentração de Nitrometano

[0060] As 4 operações mostradas na Tabela 10 são concluídas utilizando reator laboratorial nas seguintes condições de processo: 1400 psig, tempo de residência variando de 106 a 121 segundos, razão molar de propano para ácido nítrico variando de 3:1 a 4:1. (Nota: a razão molar de propano para ácido nítrico é maior do que a ótima, para tentar utilizar o propano não reagido como dissipador de calor quando se emprega ácido nítrico com potência maior - o que resultou em efeito mínimo).

Tabela 10

Ope- ração	Potência ácido nítrico (%peso)	Temp. óleo quente (°C)	Pico de temp.interna do reator (°C)	Diferença entre pico temp.interna e óleo quente	NM (% peso)
A	47	30	333	103	5,6
B	40	240	287	47	2,2
C	35	235	272	37	0,6
D	20	240	242	2	0,8

Nota: Na Tabela 10, NM (% peso) refere-se à porcentagem em peso de nitrometano na fase líquida oleosa.

[0061] O ácido nítrico com potência mais elevada leva a pontos quentes ("hot spot") maiores no reator. O efeito de uma temperatura interna máxima mais quente no reator é o aumento na formação de nitrometano.

Exemplo 6: Controle de Produção de 2,2 DNP utilizando Enchimento

[0062] O Exemplo 1, no presente pedido, mostrou baixo nível de 2,2 DNP no efluente do reator. A quantidade de 2,2 DNP pode ser aumentada adicionando-se enchimento ao reator.

[0063] O propano é nitrado utilizando-se ácido nítrico aquoso diluído como agente nitrante, no reator acima descrito nas seguintes condições de processo: pressão no reator de 1400 psi, temperatura de óleo quente 235°C, razão molar de propano para ácido nítrico 1,8:1, potência de ácido nítrico 30,9% em peso (em água), e tempo de residência de 120 segundos (com base no volume do reator dividido pela velocidade de fluxo das alimentações à temperatura ambiente e 1400 psi). Neste caso, o reator é carregado com esferas de vidro de borossilicato de 3mm antes de conduzir o experimento. Os resultados do balanço de massa para este exemplo são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11

Componente	Alimentação (g)	Efluente (g)
Propano	448	334
Ácido nítrico	362	5,9
Água	2086	2225
Ácido acético	0	49,4
Acetona	0	1,0
Nitrometano	0	0,5
Nitroetano	0	0,3
2-nitropropano	0	88,5
1-nitropropano	0	10,6
2.2-dinitropropano	0	7,1
Óxido nítrico	0	68,7
Óxido nitroso	0	14,9
Nitrogênio	0	13,8
Monóxido de carbono	0	16,6
Dióxido de carbono	0	47,8

[0064] A métrica chave de desempenho da reação é provida na Tabela 12.

Tabela 12

Conversão ácido nítrico	98,4
Conversão propano	25,3
Rendimento ácido nítrico	1,98
Rendimento propano	1,07
Seletividade 2-nitropropano	82,7

[0065] A comparação de seletividade de 2,2 DNP entre o Exemplo 1 e este exemplo é mostrada na Tabela 13.

Tabela 13

	Este Exemplo	Exemplo 1
Seletividade 2,2 DNP	6,6	1,4
Ácido acético formado	0,46	0,24

[0066] Esses resultados demonstram que a seletividade de 2,2 DNP pode ser influenciada pelo enchimento (carga) do reator. Além disso, a quantidade do subproduto ácido acético é também aumentada.

[0067] Embora a invenção tenha sido descrita acima de acordo com suas concretizações preferidas, ela pode ser modificada com base no espírito e escopo do relatório. O

presente pedido, portanto, pretende abranger quaisquer variações, usos ou adaptações da invenção utilizando-se os princípios gerais aqui descritos. Além disso, o pedido pretende abranger tais desvios do presente relatório segundo a prática conhecida e costumeira do estado da técnica ao qual refere-se a presente invenção e que se enquadram no escopo das reivindicações em anexo.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a formação seletiva de 2-nitropropano e 2,2-dinitropropano, caracterizado pelo fato de compreender: reagir propano com ácido nítrico aquoso a uma pressão entre pelo menos 1000 psi e 1600 psi e a uma temperatura entre 215 e 325 graus Celsius; e recuperar os compostos nitrados formados, sendo que o ácido nítrico aquoso é uma solução de 10 a 50 por cento em peso.
2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o ácido nítrico aquoso ser uma solução de 15 a 40 por cento em peso.
3. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-2, caracterizado pelo fato de o ácido nítrico aquoso ser uma solução de 18 a 35 por cento em peso.
4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizado pelo fato de a reação ser conduzida num reator configurado para fluxo descendente.
5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de a relação de peso de 2-nitropropano para 2,2-dinitropropano ser pelo menos entre 15:1 e 60:1.