



10 ES	11 NUMERO	10 A 1
21	145	
22	FECHA DE PRESENTACION	01/12/75

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
639.019	9 de diciembre de 1975.	EE.UU. de A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARI.
	COYC	

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO ADIABATICO MEJORADO PARA LA PRODUCCION DE COMPUESTOS MONONITRO.

71 SOLICITANTE (S)
AMERICAN CYANAMID COMPANY.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Berdan Avenue, Township of Wayne, Estado de New Hersey, EE. UU. de A.

72 INVENTOR (ES)
Verner Alexanderson, Hames Bryant Trecek, Cornelius Marsden Vanderwaart.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ ACEBO.

Esta invención se relaciona con un proceso adiabático mejorado para la mononitración de un compuesto aromático nitrable.

5 La nitración de compuestos aromáticos nitrables constituye una vieja técnica ya conocida. La nitración de benceno a mononitrobenceno se utiliza ampliamente a escala comercial, particularmente para preparar anilina. Los procesos comerciales convencionales para el nitrobenceno utilizan o bien la adición discontinua, o bien la adición continua de benceno a una mezcla
10 de ácido sulfúrico y ácido nítrico, denominada normalmente como ácido mixto, al benceno. La reacción de nitración se efectúa normalmente a una temperatura del orden de 60 a 70°C o inferior y comprende la separación del calor por enfriamiento. Se utilizan ácidos mixtos que contienen un elevado contenido en ácido nítrico,
15 es decir del orden de 20-30% y, como resultado, el volumen de ácido mixto es relativamente bajo; la proporción de ácido mixto con respecto al benceno es normalmente de 2,9-3,6 a 1 aproximadamente. El ácido agotado, es decir el ácido mixto desprovisto completamente de ácido nítrico, generalmente un 70% de ácido
20 sulfurico aproximadamente, se reconcentra entonces a 93-95% de ácido sulfurico o refuerza con trióxido de azufre u oleum a 100-105% para su reciclado y reutilización.

Una de las desventajas inherentes en los procesos convencionales, principalmente la extensiva refrigeración requerida para separar el calor de reacción, es reconocida por Castner (veasé Patente USA número 2.256.999) el cual describe un proceso de nitración adiabático en donde el calor total de la mezcla y el calor de reacción se retienen y utilizan en la reacción
25 para aumentar su velocidad y también para elevar la temperatura del ácido agotado hasta un máximo de 110°C aproximadamente, per-

30

mitiendo con ello una concentración mas eficaz del ácido agotado por medios convencionales, tal como evaporación instantanea.

El proceso Castner para la nitración de benceno se efectua con los reactantes a una temperatura inicial de 90°C aproximadamente. Esta es una temperatura apreciablemente mayor que el punto de ebullición del benceno y, de este modo, a menos que se añada lentamente el benceno, o a menos que todo el sistema de reacción esté bajo presión, el benceno hervirá violentamente interrumpiendo de este modo la reacción. Si el benceno se añade lentamente, la cantidad de dinitrobenceno producido aumenta. Este resultado se ilustra en el ejemplo 17 en el cual se muestran las condiciones del proceso Castner para producir nitrobenceno conteniendo cantidades apreciables de dinitrobenceno. Naturalmente, es posible tener una temperatura de reacción inicial elevada sin crear una temperatura final excesiva en el caso de que la cantidad de ácido nítrico en el ácido mixto sea pequeña. Esta técnica, sin embargo, conduce a un volumen de reactantes desventajosamente grande y no representa una solución práctica. Incluso si se nitra un material aromático con un punto de ebullición superior a 90°C, la temperatura de partida del proceso Castner constituye una desventaja debido a que si se utiliza en la mezcla de reacción una cantidad razonable de ácido nítrico (es decir más de 5% aproximadamente), la temperatura de la mezcla de reacción final será excesiva. En el caso de que la mezcla de reacción final esté demasiado sucia, no sólo se produzcan probablemente reacciones secundarias sino que la reacción puede ser por sí misma peligrosa. En tanto en cuanto se sepa, el proceso de nitración adiabático no ha tenido éxito comercial, probablemente por estas razones.

Es deseable reducir al mínimo la formación dinitro

puesto que su presencia es potencialmente peligrosa. Aunque el dinitrofenol, por ejemplo, puede separarse de mezclas de reacción de nitrobenzeno mediante un simple lavado alcalino, el dinitrobenzeno no se separa tan fácilmente de dichas mezclas. De hecho, la separación del dinitrobenzeno requiere la destilación del mononitrobenzeno del mismo, lo cual puede conducir a elevadas concentraciones de dinitrobenzeno en el calderín, lo cual constituye una situación potencialmente peligrosa. Se puede presentar una acumulación similar de dinitrobenzeno en cualquier proceso en donde el mononitrobenzeno se vaporice, tal como en el proceso anilina en fase vapor catalítica. Dichas acumulaciones pueden ocurrir también durante el empleo o procesado de otros materiales mononitro y presentan un grave riesgo de explosión o fuego. Existe la necesidad de encontrar un proceso eficaz para la producción de compuestos mononitro que estén relativamente libres de contaminación con compuestos dinitro. Debido a las muchas ventajas de un proceso de nitración adiabático, sería particularmente deseable disponer de un proceso adiabático que suministrara un producto de bajo contenido en compuestos dinitro.

Según esta invención, se ha encontrado un proceso mejorado, adiabático, para la nitración de un compuesto aromático nitrable, que es estable en presencia de ácido sulfúrico caliente, que produce un compuesto mononitro conteniendo menos de 500 ppm de especies dinitradas del mismo, y que comprende poner en contacto continuamente un compuesto aromático nitrable con un reactante de ácido mixto consistente en aproximadamente 60-70% de ácido sulfúrico, 5-8,5% de ácido nítrico y no menos de 25% de agua, a una temperatura inicial de 40 a 80°C, durante un periodo de tiempo que oscila entre 0,5 y 7,5 minutos aproximadamente, con lo cual la temperatura de reacción no supera los

145°C aproximadamente.

5 Al objeto de asegurar la desnitración completa del ácido mixto, el compuesto nitrable aromático se utiliza en un ligero exceso (aproximadamente 1-10%), con respecto al ácido nítrico, y con preferencia 1-5% aproximadamente.

10 Si el proceso de esta invención se efectúa como un proceso discontinuo, el compuesto aromático nitrable se añade con agitación al ácido mixto en un recipiente aislado. Es conveniente que el compuesto aromático nitrable se añada al ácido mixto tan rápidamente como sea posible. Cuando la reacción de nitración ha procedido durante el periodo de tiempo deseado, el material aromático nitrado se puede separar del ácido mixto mediante métodos convencionales. Si el proceso de esta invención se efectúa como un proceso continuo, se pone en contacto una corriente del compuesto aromático nitrable con una corriente reactante de ácido mixto, con mezclado adecuado y durante el periodo de tiempo apropiado, para formar una mezcla de reacción de nitración que se separa en dos corrientes, una de ellas consistiendo principalmente en compuesto aromático mononitrado y la otra consistiendo principalmente en ácido sulfurico agotado. Sin embargo, e independientemente de que la reacción se efectúa según un proceso continuo o discontinuo, toda la mezcla de reacción se calienta apreciablemente por el calor de reacción y este calor es utilizable para facilitar el restablecimiento del ácido sulfurico a su concentración original mediante separación del agua formada en la reacción de nitración y del agua del ácido nítrico originalmente empleado.

15
20
25

30 El proceso de esta invención tiene ventajas con respecto al método Castner, ya que utiliza temperaturas iniciales de reacción por debajo del punto de ebullición del compuesto aro-

matico a nitrar, evita el empleo de presión o medios de reflujo y controla la cantidad de agua en el ácido mixto a un grado que reduce al mínimo la desnitración.

5 Como anteriormente se ha establecido, el ácido mixto utilizado en el proceso de esta invención contiene de 5 a 8,5% aproximadamente de ácido nítrico, con preferencia de 6 a 8% aproximadamente de ácido nítrico; de 60 a 70% aproximadamente de ácido sulfúrico, con preferencia de 62 a 68% de ácido sulfúrico; y no menos de 25% aproximadamente de agua.

10 Cuando el ácido mixto contiene menos de 5% aproximadamente de ácido nítrico, el volumen de ácido mixto que debe ser manejado llega a ser demasiado alto, es decir la relación de ácido mixto a sustrato orgánico es demasiado elevada y llega a ser antieconómica. Sin embargo, se entenderá que el proceso de la
15 invención es operable de otro modo a una concentración inferior a una concentración de ácido nítrico del 5%. Si la concentración de ácido nítrico supera apreciablemente el 8,5% aproximadamente, la reacción de nitración tiende a producir cantidades excesivas de productos dinitrados (a partir de una especie orgánica de otro
20 modo sin nitrar). Cuando la mezcla de reacción de nitración contiene aproximadamente 60%-70% de ácido sulfúrico, la mezcla (suponiendo una desnitración esencialmente completa de la misma por el compuesto orgánico) contendrá ácido sulfúrico residual (ácido agotado) con una concentración entre 64 y 72% aproximadamente.

25 Se ha encontrado que cuando la concentración de ácido agotado es apreciablemente inferior al 64% aproximadamente de ácido sulfúrico, la reacción de nitración es demasiado lenta y se obtiene una conversión incompleta durante los tiempos de reacción de la invención. Por otro lado, cuando el ácido agotado contiene
30 apreciablemente más del 72% de ácido sulfúrico, se obtiene una

dinitración excesiva. De este modo, se prefiere utilizar un ácido mixto que se traducirá en un ácido agotado con una gama de 64 a 70% de ácido sulfurico.

5 Un factor critico que influencia la cantidad de dinitración es la cantidad de agua del ácido mixto. Se ha encontrado que si el ácido mixto contiene apreciablemente menos de 25% aproximadamente de agua, se obtendrá una dinitración excesiva. En particular, si el ácido mixto contiene menos de 25% aproximadamente de agua, la nitración de benceno se traducirá en más de 10 500 partes por millon de dinitrobenceno.

La reacción se puede conducir a una temperatura inicial del orden de 40 a 80°C aproximadamente, en función de la naturaleza del sustrato orgánico, a condición de que el calor generado no se traduzca en una temperatura maxima que supere 15 los 140-145°C aproximadamente. En la mononitración de benceno, se prefiere usar una temperatura de reacción inicial del orden de 60 a 75°C aproximadamente.

Para efectuar continuamente la reacción de mononitración en un tiempo más corto, se requiere una agitación vigorosa 20 para conseguir el contacto íntimo del sustrato con el medio de nitración. La agitación vigorosa se puede conseguir por cualquier medio adecuado, pero puede ser definida en general como aquel grado de agitación que se traducirá en el término de la nitración bajo las condiciones descritas aquí, en un periodo de 0,5 a 7,5 25 minutos aproximadamente. La agitación vigorosa es lo más importante a la hora de llevar a cabo la nitración bajo condiciones que se traduzcan en tiempos de reacción más cortos. Con preferencia, la reacción se completará en unos 0,5 a 3 minutos.

El proceso aquí descrito para la mononitración de un 30 compuesto aromático nitrable funcionará con cualquier hidrocar-

buro aromatico o hidrocarburo aromatico halogenado o metil-sustituido, que no sea degradado por el ácido sulfurico caliente y cuyo producto de nitración sea también estable en presencia de acido sulfurico acuoso caliente, a condición de que el compuesto aromatico pueda ser licuado a una temperatura del orden de 40 a 80°C. De este modo, el proceso se puede emplear para producir derivados mononitro de compuestos tales como benceno, tolueno, dimetilbenceno, halobenceno, naftaleno, metilnaftaleno, halonaftaleno, halotolueno, y halometilnaftalenos, etc. De aquí en adelante, el término hidrocarburo aromatico nitrable se referirá a cualquier hidrocarburo aromatico o derivado metilohalogenado de un hidrocarburo aromatico, que sea estable en presencia de acido sulfurico y licuable a una gama de temperatura del orden de 40 a 80°C aproximadamente y cuyo producto de nitración sea estable también en presencia de ácido sulfurico acuoso caliente.

El proceso de la invención no está limitado a ningún aparato o conjunto de aparatos en particular ni a ningún método particular de operación. La reacción se efectúa preferiblemente de modo continuo, idealmente utilizando un reactor tubular de flujo tapon. Sin embargo, se puede efectuar en una serie de reactores escalonados o en un reactor cilindrico agitado.

Los siguientes ejemplos ilustrarán la invención.

Ejemplo 1

Una corriente reactante de benceno (1,1 proporciones molares) y una corriente reactante conteniendo 5,2% de ácido nítrico (una proporción molar), 67,6% de ácido sulfurico y 27,2% de agua, se mezclan y se dosifican inmediatamente a 68°C al interior de un reactor tubular vigorosamente agitado de 101,6 cm de longitud y 25,4 mm de diámetro. El tiempo de residencia en el

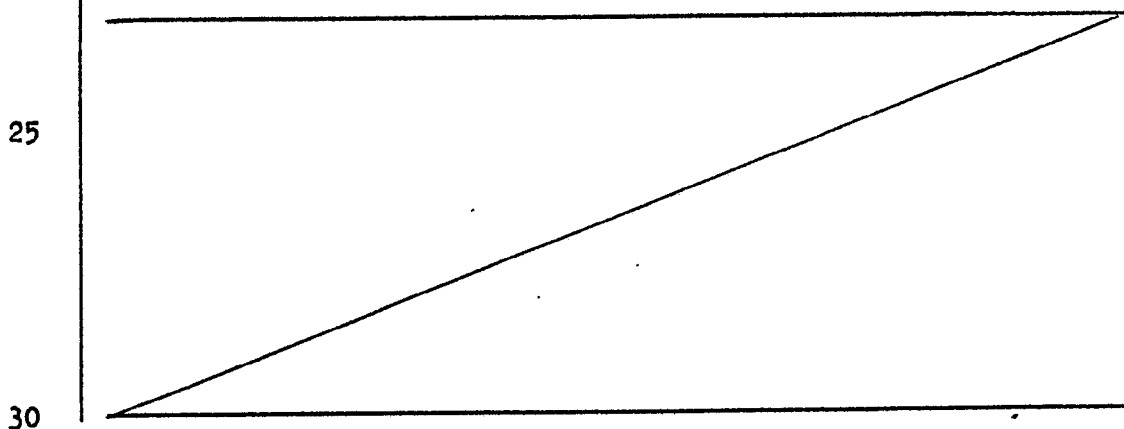
reactor es de 4 minutos. La corriente de reacción a 116°C, que sale del reactor, se deja separar y la fase de nitrobenzeno en bruto se retira del ácido agotado. El análisis de la fase orgánica muestra: 94% de mononitrobenzeno, 5,9% de benceno, 0,02% de m-dinitrobenzeno y 0,02% de 2,5-dinitrofenol. La concentración de ácido agotado es de 70,48% de ácido sulfurico. No está presente ácido nítrico.

Ejemplo 2

Se calienta a 60°C un recipiente de reacción, aislado, vigorosamente agitado, que contiene un ácido mixto consistente en 5,2% de ácido nítrico, 67,6% de ácido sulfurico y 27,2% de agua. Se añade al mismo benceno en una cantidad estequiométrica, en un periodo de 0,15 minutos. La temperatura aumenta a 106°C durante un tiempo total de reacción de 2,4 minutos. La fase orgánica se separa entonces del ácido sulfurico residual y la fase orgánica se analiza con respecto al m-dinitrobenzeno. Se encuentra que tiene un contenido en m-dinitrobenzeno de 0,008% o su equivalente a 80 ppm.

Ejemplos 3-17

Siguiendo el procedimiento del ejemplo 2, excepto que se utiliza un exceso de 5% de benceno, se lleva a cabo un número de experimentos como se muestra en la tabla 1.



T A B L A 1

Ejemplo	Acido mixto			Tiempo de reaccion, min.	Temperatura de reaccion, °C		Acido agotado (% H ₂ SO ₄)	m-DNB %	2,6-DNP %
	% HNO ₃	% H ₂ SO ₄	% H ₂ O		Inicial	Final			
3	6,2	61,0	32,8	7,5	60	104	63,8	ND	0,079
4	6,2	61,0	32,8	3,5	80	124	63,8	ND	0,12
5	6,2	64,0	29,8	2,25	60	112	67,0	ND	0,071
6	6,2	64,0	29,8	1,5	80	132	67,0	0,01	0,13
7	6,2	68,0	25,8	0,8	60	120	71,2	0,01	0,08
8	6,2	68,0	25,8	0,75	80	135	71,2	0,051	0,13
9	8,2	61,0	30,8	5,0	60	122	64,8	ND	0,11
10	8,2	61,0	30,8	3,5	80	135	64,8	ND	0,16
11	8,2	64,0	27,8	2,5	60	128	68,0	ND	0,10
12	8,2	64,0	27,8	1,75	80	145	68,0	0,036	0,18
13	8,2	68,0	23,8*	0,8	60	132	72,2	0,09	0,12
14	8,2	68,0	23,8*	1,0	80	148	72,2	0,38	0,19
15	5,2	68,0	26,8	1,75	80	123	70,6	0,035	---
16(1)	4,0	70,2	25,8	1,0	90	124	72,3	0,11	0,127
17(1)	4,0	70,2	25,8	10,0	90*	119	72,3	1,80	0,153

* Nota: estos ejemplos se encuentran fuera del alcance de la invención; 1 producto no satisface la especificación.

** Sin detectar.

*** Tiempo de adición de benceno.

(1) 1% benceno en exceso.

T A B L A 1

<u>Ejemplo</u>	<u>Acido mixto</u>			<u>Tiempo de reacción, min.</u>	<u>Temperatura de reacción, °C</u>		<u>Acido (% F)</u>
	<u>% HNO₃</u>	<u>% H₂SO₄</u>	<u>% H₂O</u>		<u>Inicial</u>	<u>Final</u>	
3	6,2	61,0	32,8	7,5	60	104	6
4	6,2	61,0	32,8	3,5	80	124	6
5	6,2	64,0	29,8	2,25	60	112	6
6	6,2	64,0	29,8	1,5	80	132	6
7	6,2	68,0	25,8	0,8	60	120	7
8	6,2	68,0	25,8	0,75	80	135	7
9	8,2	61,0	30,8	5,0	60	122	6
10	8,2	61,0	30,8	3,5	80	135	6
11	8,2	64,0	27,8	2,5	60	128	6
12	8,2	64,0	27,8	1,75	80	145	6
13	8,2	68,0	23,8*	0,8	60	132	7
14	8,2	68,0	23,8*	1,0	80	148	7
15	5,2	68,0	26,8	1,75	80	123	7
16(1)	4,0	70,2	25,8	1,0	90	124	7
17(1)	4,0	70,2	25,8	10,0	90*	119	7

* Nota: estos ejemplos se encuentran fuera del alcance de la invención; 1 producción.

** Sin detectar.

*** Tiempo de adición de benceno.

(1) 1% benceno en exceso.

Acido agotado <u>(% H₂SO₄)</u>	m-DNB <u>%</u>	2,6-DNP <u>%</u>
63,8	ND	0,079
63,8	ND	0,12
67,0	ND	0,071
67,0	0,01	0,13
71,2	0,01	0,08
71,2	0,051	0,13
64,8	ND	0,11
64,8	ND	0,16
68,0	ND	0,10
68,0	0,036	0,18
72,2	0,09	0,12
72,2	0,38	0,19
70,6	0,035	---
72,3	0,11	0,127
72,3	1,80	0,153

4; 1 producto no satisface la espe-

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento adiabático mejorado para la producción de compuestos mononitro, que son estables en presencia de ácido sulfurico caliente, a partir de hidrocarburos aromaticos nitrables, que son estables en presencia de ácido sulfurico caliente, en donde un ácido mixto se pone en contacto con hasta un 10% de exceso estequiometrico de dicho hidrocarburo aromatico nitrable, para formar una mezcla de reacción, de tal forma que el calor de mezcla y el calor de reacción se absorben sustancialmente por dicha mezcla de reacción, y dicha mezcla de reacción se separa entonces en dos porciones, una de ellas consistente en el compuesto mononitro e hidrocarburo aromatico nitrable sin reaccionar y la otra porción consistente sustancialmente en ácido sulfurico acuoso caliente, practicamente libre de ácido nitrico, y la citada porción de ácido sulfurico acuoso caliente se concentra a su concentración original; caracterizado porque dicho hidrocarburo aromatico nitrable se hace reaccionar con un ácido mixto que contiene de 5 a 8,5% aproximadamente de ácido nitrico, 60 a 70% aproximadamente de ácido sulfurico y no menos de 25% aproximadamente de agua, a una temperatura del orden de 40 a 80°C aproximadamente, durante un periodo de 0,5 a 7,5 minutos aproximadamente, con lo cual la temperatura de la mezcla de reacción no supera los 145°C aproximadamente.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el hidrocarburo aromatico nitrable es benceno, tolueno, dimetilbenceno, halobenceno, naftaleno, metilnaftileno, halonaftaleno, halotoluenos o halometilnaftalenos.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido mixto contiene de 6 a 8% aproximadamente de ácido nitrico, la temperatura de reaccion inicial es de 60-75°C aproximadamente, el hidrocarburo aromatico nitrable es licuable

en una gama de temperatura de 60 a 75 °C aproximadamente y el tiempo de reacción es de 0,5 a 3 minutos.

4. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 3, caracterizado porque el hidrocarburo aromático nitrable es benceno.

5. Procedimiento adiabático mejorado para la producción de compuestos mononitro, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de once hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 DIC. 1977

AMERICAN CYANAMID COMPANY.



10

15

20

25

30