



ESPAÑA

10 ES	11	NUMERO	10 AI
	21	485432	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		26-10-79	

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente solicitud y en el texto de la Memoria, etc.

20 PRIORIDADES:	22 FECHA	23 PAIS
21 NUMERO 78 32.118	14-11-78	Francia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C 79/04	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE NITROPARAFINAS POR NITRACION DE ETANO"

71 SOLICITANTE (S)

SOCIETE CHIMIQUE DE LA GRANDE PAROLISSE, AZOTE ET PRODUITS CHIMIQUES (SERIE 2.375-S.G.G.P.-CODE 740)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

8, rue Cognacq-Jay, 75007 Paris, Francia

72 INVENTOR (ES)

Pierre LHONORE, Bernard JACQUINOT, Jacques QUIBEL y Roger MARI

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.- 73.144)

MCG.

POOR QUALITY

SERIE 2.375-S.
C.G.P.- CODE
740

La presente invención se refiere a la fabricación de nitroparafinas en fase gaseosa homogénea por nitración del etano.

5 Se han propuesto ya diversos procedimientos industriales de nitración de hidrocarburos saturados, en particular del propano. La nitración del propano, particularmente por el peróxido de nitrógeno, a presión, conduce a una orientación de los productos finales hacia los nitropropanos con un predominio muy acusado del 2-nitropropano. Ahora bien, éste no constituye actualmente la nitroparina más valorizable, ni en su empleo como nitroparina, ni por los derivados que permite obtener.

10 Uno de los problemas industriales actuales reside en la búsqueda de medios que permitan obtener en las operaciones de nitración un espectro de productos adaptado a las demandas del mercado, y por consiguiente lograr una unidad de fabricación industrial que tenga una flexibilidad de funcionamiento suficiente para responder a estas exigencias. Además, la utilización de las materias primas menos costosas y disponibles en mayores cantidades constituye igualmente un problema industrial importante. El empleo del etano se ha revelado como susceptible de proporcionar una solución a estos dos problemas.

25 Sin embargo, la nitración del etano por los agentes clásicos de nitración ácido nítrico y peróxido de ni-

trógeno, no permite obtener más que nitrometano y nitroetano en las proporciones de 30% de nitrometano y 70% de nitroetano, lo que no corresponde a las necesidades del mercado.

Se han efectuado trabajos sobre la nitración del etano en la Purdue Research Foundation en Indiana, EE.UU. La nitración del etano se ha estudiado a la presión atmosférica por un agente nitrante tal como el ácido nítrico o el peróxido de nitrógeno (patente de Estados Unidos 2.071.122 y H.J. Hibshman y otros, Industrial and Engineering Chemistry, vol. 32, nº 3, págs 427-9). Estas experiencias de laboratorio realizadas desde hace más de cuarenta años no parecen haber conducido hasta este momento a una realización industrial, por el hecho de la falta de concordancia entre los productos obtenidos y las demandas de los usuarios, pero también por el hecho de que la recuperación más difícil del etano no puede conducirse en las mismas condiciones que para el propano sin un consumo mayor de energía, debido a la relación molar muy elevada C_2H_6/NO_2 .

La invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación industrial de nitroparafinas a partir del etano en presencia de un agente oxidante con rendimientos de conversión en nitrometano superiores a los obtenidos experimentalmente y que conduce a contenidos elevados de nitrometano que pueden alcanzar hasta 98%.

De acuerdo con este procedimiento, las relaciones

cuantitativas de los diversos constituyentes de la mezcla de reacción, el tiempo de contacto de reacción, la temperatura y la presión de reacción se seleccionan y se controlan de manera tal que la nitración se realice en fase homogénea, y en función del espectro esperado de las nitroparafinas.

La temperatura y la presión a las que se efectúa la nitración se seleccionan de tal manera que el conjunto de la mezcla de reacción: hidrocarburo, gas oxigenado, agente nitrante y otros constituyentes eventuales, se encuentre en fase gaseosa homogénea.

Las relaciones de los constituyentes de la mezcla de reacción, el tiempo de contacto y la temperatura son los parámetros que permiten hacer variar el espectro de las nitroparafinas producidas.

El agente nitrante es el peróxido de nitrógeno, y/o el ácido nítrico, utilizados solos o en mezcla.

El agente oxidante es un gas que contiene oxígeno, tal como aire, aire enriquecido en oxígeno y oxígeno puro.

Se ha encontrado que el espectro de las nitroparafinas producidas por nitración del etano puede modificarse notablemente por adición durante la nitración de un cierto número de productos activos. Es ventajoso conducir la nitración en presencia de un agente activo portador de un

Grupo NO ó NO₂, fácilmente transferible tal como 2-nitropropano y nitroetano, introducidos solos o en mezcla.

5 El agente activo que participa en la reacción puede añadirse a un caudal tal que la relación molar de agente activo referido a agente nitrante sea como máximo igual a 3 y se ajuste en función del espectro de nitroparafinas esperado. Las variaciones de esta relación proporcionan una gran flexibilidad de adaptación de la instalación a la demanda del mercado. Y esta relación se ajusta en función de la modificación esperada del espectro de nitroparafinas.

10 El agente activo solo o en mezcla puede ser muy ventajosamente un producto de recirculación de la reacción de nitración.

15 Se obtienen los resultados buscados seleccionando una relación molar etano/agente nitrante comprendida entre 12 y 2,5, con preferencia entre 8 y 3; una relación etano/oxígeno comprendida entre 12 y 45, con preferencia entre 15 y 40.

20 El tiempo de contacto de la reacción es función de la temperatura y de la presión, comprendido entre 0,1 y 20 segundos, y preferentemente entre 1 y 20 segundos.

La presión de la nitración se mantiene entre 1 y 27 bares, y preferentemente entre 5 y 15 bares.

25 Las temperaturas de reacción están comprendidas, en lo que se refiere al peróxido de nitrógeno como agente

nitrate, entre 250 y 450°C, y con preferencia entre 270 y 400°C; y en lo que se refiere al ácido nítrico entre 340 y 600°C, con preferencia entre 420 y 520°C.

5 Por otra parte, se ha observado que cuando se conduce la nitración del etano en presencia de uno o varios gases inertes frente a la reacción y a los productos de reacción, se facilita la recuperación del etano residual a la salida de la nitración.

10 Esta posibilidad de nitración es interesante si la proporción volumétrica de los gases inertes no excede del 50%, y se mantiene preferentemente entre 7 y 30% del volumen total sometido a la nitración.

15 El gas inerte frente al conjunto de los constituyentes de la reacción y las nitroparafinas producidas, introducido solo o en mezcla, puede seleccionarse entre el nitrógeno, el monóxido de carbono, el dióxido de carbono, el hidrógeno, el metano, y el argón.

20 Es también ventajoso precalentar las sustancias reaccionantes a una temperatura controlada, como máximo igual a la temperatura de nitración. Este precalentamiento se efectúa separadamente en lo que concierne a los agentes oxidante y nitrante por una parte, y al etano por otra parte. Los gases de recirculación, así como el agente activo, pueden precalentarse indiferentemente, sea con etano, sea
25 con los agentes oxidante y nitrante.

La mezcla de reacción final, realizada a temperatura como máximo igual a la temperatura de nitración, debe prepararse con un cuidado particular. Se introducen los agentes oxidante y nitrante en el flujo de etano que contiene eventualmente el gas inerte. Esta mezcla debe hacerse en un punto lo más próximo posible a la zona de reacción, en el interior de la cual la temperatura debe controlarse rigurosamente por los medios apropiados que permiten especialmente una buena transmisión del calor.

A continuación se dan ejemplos que ilustran la invención, a título no limitante.

Ejemplo 1

Se realiza la nitración del etano a temperaturas que varían entre 342 y 351°C, a una presión de 10 bares, en presencia de aire, siendo el agente nitrante peróxido de nitrógeno, durante tiempos de contacto de 5,8 a 7,1 segundos, variando las relaciones molares etano/peróxido de nitrógeno de 3,9 a 6,42 a la entrada del reactor, y etano/oxígeno de 22 a 35 en las mismas condiciones. La nitración se efectúa en presencia de gas inerte (I), constituido por monóxido de carbono (ensayo 4), dióxido de carbono (ensayo 3), una mezcla de los dos óxidos de carbono (ensayo 1) y nitrógeno (ensayo 2).

Los resultados se consignan en la tabla I. La composición del efluente se expresa en porcentaje en peso de

nitroparafinas y los consumos en peso de etano C_2H_6 y de peróxido de nitrógeno NO_2 se refieren al kilogramo de nitroparafinas fabricadas, NPF.

Los resultados de los ensayos se consignan en la tabla I siguiente, en la cual las temperaturas de reacción T $^{\circ}C$ están expresadas en grados centígrados, los tiempos de reacción ts se expresan en segundos, la presión P en bares, el peróxido de nitrógeno y el etano se representan por NO_2 y C_2H_6 , donde NO_2 y C_2H_6 representan los consumos en peso, y las nitroparafinas fabricadas se designan por NPF en peso, el nitrometano por NC_1 y el nitroetano por NC_2 , y los inertes se designan por I.

15

20

25

16109

TABLA I

Ensayo Nº	1	2	3	4
Tº C	351	342	344	345
ts	7,1	5,9	5,8	6
P bar	10	10	10	10
C ₂ H ₆ /NO ₂ mol.	5,68	6,42	3,9	6,4
C ₂ H ₆ /O ₂ mol.	35	22	27	30
Inertes	CO + CO ₂	N ₂	CO ₂	CO
I/C ₂ H ₆ mol.	CO : 0,33 CO ₂ : 0,34	0,17	0,31	0,16
Composición NP				
2 NC ₃ %	7			
N C ₁ %	35	30	31	30
N C ₂ %	58	70	69	70
C ₂ H ₆ c				
NP f	4,98	1,89	0,73	1,88
NO ₂ c				
NP f	3,17	1,48	1,18	1,33

25

16109

Ejemplo 2

Se realiza la nitración del etano a temperaturas que varían entre 326 y 353°C, a una presión de 10 bares, en presencia de aire, siendo el agente nitrante el peróxido de nitrógeno, durante tiempos de contacto que varían entre 6 y 7,2 segundos, variando las relaciones molares etano/peróxido de hidrógeno entre 3,8 y 7,92 y etano/oxígeno entre 21,7 y 35 en las mismas condiciones. La nitración se efectúa en presencia de un agente activo (AA), constituido por 2-nitropropano o nitroetano de recirculación, así como en presencia de gas inerte.

Los resultados de los ensayos se consignan en la tabla II.

El consumo específico del agente activo recirculado (AARc) (o introducido) representa la diferencia entre la masa introducida y la masa del mismo constituyente recogida a la salida del reactor. Dicho consumo se expresa en kg de la materia recirculada por kg de nitroparafinas producidas, NPf. En todos los ensayos en que la reacción de nitración se lleva a cabo con recirculación o introducción de un agente activo, para la determinación de la composición de esta materia en los líquidos fabricados se tiene en cuenta únicamente la diferencia entre la masa de este compuesto recogida y la masa de este mismo compuesto activo introducida a la entrada del reactor.

TABLA II

Ensayo Nº	5	6	7	8	9	10
Tº C	345	342	350	353	326	344
ts	7,2	7,1	7	6,1	6	6
P bar	10	10	10	10	10	10
C_2H_6/NO_2 mol.	5,7	5,7	5,7	7,92	3,8	3,8
C_2H_6/O_2 mol.	35	35	35	21,7	25,1	25,1
Inertes I/ C_2H_6 mol.	CO ₂ 0,64	CO 0,67	CO + CO ₂ CO:0,33 CO ₂ :0,34	N ₂ 0,17	CO ₂ 0,31	CO ₂ 0,31
Recirculación AA/NO ₂ mol.	2 NC ₃ 0,13	2 NC ₃ 0,15	2 NC ₃ 0,16	NC ₂ 0,17	NC ₂ 0,12	NC ₂ 0,11
Composición NP						
NC ₁ %	37,4	35,4	37,6	59	49,3	98
NC ₂ %	62,6	64,6	62,4	38	50,7	2
2 NC 3 %				3		
C_2H_6 c NP f	1,97	1,60	4,92	1,80	1,47	3,66
N O ₂ c NP f	1,88	1,44	3,17	3,21	1,90	1,16
AAr c NP f	0,55	0,72	0,79			0,19

25

16109

Ejemplo 3

Se realiza la nitración del etano a temperaturas de 338 y 341°C, a una presión de 10 bares, en presencia de aire, siendo el agente nitrante el peróxido de nitrógeno, durante tiempos de contacto de 6 y 6,1 segundos, siendo las relaciones molares C_2H_6/NO_2 de 7,54 y 7,77 y las relaciones molares C_2H_6/O_2 de 21 y 22. La nitración se conduce en presencia de nitroetano de recirculación NO_2R , en ausencia de inertes.

Los resultados se consignan en la tabla III a continuación..

15

20

25

16109

TABLA III

Ensayo Nº	11	12
Tº C	341	338
ts	6,1	6
P bar	10	10
C ₂ H ₆ /NO ₂ mol.	7,54	7,77
C ₂ H ₆ /O ₂ mol.	21	22
N C ₂ R/NO ₂ mol.	0,20	0,15
Composición NP		
N C ₁ %	46	88
N C ₂ %	51	9
2 N C ₃ %	3	3
C ₂ H ₆ c/NP f	1,08	2,16
NO ₂ c/NP f	2,11	1,26

REIVINDICACIONES

5

1ª.- Procedimiento de fabricación de nitroparafinas por nitración de etano por un agente nitrante tal como el peróxido de nitrógeno o el ácido nítrico, solos o en mezcla, en presencia de un agente oxidante, según el cual las relaciones cuantitativas de los diversos constituyentes de la mezcla de reacción, el tiempo de contacto de reacción, la temperatura y la presión de reacción se seleccionan y se controlan de tal manera que la nitración se lleva a cabo en fase homogénea y en función del espectro de nitroparafinas esperado, caracterizado porque la nitración se conduce en presencia de un agente activo portador de un grupo NO ó NO₂ fácilmente transferible.

15

20

2ª.- Procedimiento de fabricación de nitroparafinas por nitración en fase homogénea del etano, de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho agente activo se introduce en una relación molar agente activo/agente nitrante como máximo igual a 3, ajustada en función del espectro de nitroparafinas esperado.

25

3ª.- Procedimiento de fabricación de nitroparafinas por nitración en fase homogénea del etano, de acuer-

do con la reivindicación 1ª, caracterizado porque el agente activo es el 2-nitropropano o el nitroetano, introducidos solos o en mezcla.

5 4ª.- Procedimiento de fabricación de nitroparafinas por nitración en fase homogénea del etano, de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque el agente activo es un producto de recirculación de la reacción.

10 5ª.- Procedimiento de fabricación de nitroparafinas por nitración en fase gaseosa homogénea del etano, de acuerdo con la reivindicación 3ª, caracterizado porque la relación molar etano/agente nitrante está comprendida entre 12 y 2,5, con preferencia entre 8 y 3; la relación molar etano/oxígeno está comprendida entre 12 y 45, con preferencia entre 15 y 40; el tiempo de contacto de reacción
15 está comprendido entre 0,1 y 20 segundos, con preferencia entre 1 y 10 segundos; y la presión de reacción está comprendida entre 1 y 27 bares, con preferencia entre 5 y 15 bares.

20 6ª.- Procedimiento de fabricación de nitroparafinas por nitración en fase homogénea del etano, de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque la temperatura de reacción está comprendida entre 250 y 450°C, con preferencia entre 270 y 400°C, cuando el agente nitrante es el peróxido de nitrógeno.

25 7ª.- Procedimiento de fabricación de nitroparafinas por nitración en fase homogénea del etano, de acuer-

do con la reivindicación 1ª, caracterizado porque la temperatura de reacción está comprendida entre 340 y 600°C, con preferencia entre 420 y 520°C, cuando el agente nitrante es el ácido nítrico.

5 8ª.- Procedimiento de fabricación de nitroparafinas de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que la reacción de nitración se conduce en presencia de al menos un gas inerte frente al conjunto de los constituyentes de reacción y las nitroparafinas producidas, introducido en una proporción volumétrica que no excede del 50% del volumen total sometido a la nitración, con preferencia de 7 a 30%.

15 9ª.- Procedimiento de fabricación de nitroparafinas de acuerdo con la reivindicación 8ª, caracterizado porque el gas inerte se selecciona entre el nitrógeno, el monóxido de carbono, el dióxido de carbono, el hidrógeno, el metano, el argón o una mezcla cualquiera de estos gases.

20 10ª.- Procedimiento de fabricación de nitroparafinas de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque las sustancias reaccionantes se precalientan a una temperatura controlada, como máximo igual a la temperatura de nitración; siendo precalentados el agente oxidante y el agente nitrante separadamente del etano; y siendo precalentados los gases de recirculación así como el agente activo indiferentemente, sea con el etano, sea con los

25

agentes oxidante y nitrante; y por el hecho de que la mezcla de reacción se realiza a una temperatura que es como máximo igual a la temperatura de reacción en un punto lo más próximo posible a la zona de reacción; introduciéndose los agentes oxidante y nitrante en el flujo de etano que contiene eventualmente el gas inerte.

11ª.- Procedimiento de fabricación de nitroparafinas por nitración de etano.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 26.OCT.1979

P.A.

Oscar de Elzaburu
Per Poder.

15
20
25
16109
VAL