



191314

20 ENERO 1950  
191314

MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
P A T E N T E D E I N V E N C I O N  
e n  
E S P A Ñ A  
por VEINTE años

a nombre de A/S. NORDUCO, entidad noruega, establecida  
en Solligaten 7, Oslo, Noruega,

por:

"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARAR HEXANITRODI-  
FENILAMINA PURA, BIEN CRISTALIZADA".-

-----

Este invento se refiere a un procedimiento de prepara-  
rar 2.4.6.2'.4'. 6'.-hexanitrodifenilamina pura, bien crista-  
lizada, por medio de una nitración de dos periodos de 2.4.-di-  
nitrodifenilamina.

5

La 2.4.6.2'. 4'.6'. -hexanitrodifenilamina (dipicri-



191314

lamina) se prepara usualmente por nitración en dos periodos separados de 2,4-dinitrodifenilamina obtenida por condensación con anilina de 1-cloro-2,4-dinitrobenceno. Al proceder así, la dinitrodifenilamina se nitra primero para formar tetranitrodifenilamina por medio de ácido nítrico de concentración 50-60% a temperaturas, por ejemplo, de 50 a 90°C. Luego esta tetranitrodifenilamina se nitra de nuevo por medio de ácido nítrico de concentración 96-98% a temperaturas de 80 a 90°C o por medio de una mezcla de partes de peso aproximadamente iguales de ácido nítrico y ácido sulfúrico, ambos de concentración 93-98%, a temperaturas de 25 a 30°C, y así se convierte en hexanitrodifenilamina.

Estos procedimientos conocidos adolecen de varios inconvenientes, los principales de los cuales son los que siguen.

El producto tetranitro formado en el primer periodo cristaliza mal y en su vista es necesario usar gran exceso de ácido con respecto a la combinación dinitro (por ejemplo, una cantidad de peso de 8 a 10 veces superior, o más aún) porque de lo contrario se formaría un lodo denso que no puede agitarse; este inconveniente se presenta también en la nitración final por medio de una mezcla de partes iguales de ácido nítrico y ácido sulfúrico. Ulteriores reacciones de descomposición se presentan a las altas temperaturas a que se realiza la primera nitración, y posiblemente también la segunda, y esto determina la reducción de los rendimientos. Además, a temperaturas de 80 a 90°C, la corrosividad del ácido es tal que es necesario usar un equipo



ENE. 1934

191314

especial. Además, tanto el producto tetranitro formado en el primer periodo como el producto hexanitro formado en la nitración final, son difíciles de separar del líquido ácido y de lavar para libertarlos de ácido, debido a la forma mal cristalizada en que se obtienen, al paso que en estado seco están expuestos a pulverizarse.

Otro inconveniente es que la hexanitrodifenilamina obtenida por los conocidos procedimientos mencionados, no es enteramente pura. En general, esto no constituye una objeción para la aplicación normal, pero sí la constituye cuando el producto se destina a recuperar potasio del agua del mar u otras soluciones acuosas diluidas. En esta última aplicación, descrita, por ejemplo, en la Patente Holandesa número 54.264, es deseable que sea muy alto el grado de pureza de la hexanitrodifenilamina; para los procedimientos descritos en las solicitudes de Patente holandesa números 145.218, 145.296 y 145.721 es absolutamente necesario éste muy alto grado de pureza.

El presente invento ofrece un procedimiento que hace posible preparar, partiendo de dinitrodifenilamina, hexanitrodifenilamina en forma bien cristalizada y muy pura y con alto rendimiento por nitración en dos periodos, sin los inconvenientes de los procedimientos hasta ahora conocidos. El producto así obtenido es adecuado para su uso inmediato en el mencionado procedimiento de recuperación de potasio.

El procedimiento del invento consiste en que la



191314

5 nitración de la dinitrodifenilamina se realiza con ácido de nitración que contiene a lo sumo 25% y con preferencia con un 20% de agua, y a lo sumo 20% de ácido sulfúrico, si se emplea, y la tetranitrodifenilamina así obtenida se somete subsiguientemente a otra nitración con una mezcla de ácido nítrico concentrado y ácido sulfúrico en la cual la proporción de  $\text{HNO}_3$  :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es por lo menos de 3 : 1.

10 Se ha descubierto que usando ácido de nitración que contenga no más de 25% de agua y no más de 20% de ácido sulfúrico, si se emplea, la dinitrodifenilamina, se disuelve en el ácido en el primer periodo del procedimiento del invento, y que la nitración se desarrolla lisa y completamente a baja temperatura, por ejemplo, entre 20 y 30°C, al paso que no se usa más que, por ejemplo, una cantidad seis veces mayor (de peso) de ácido. En toda la nitración, la mezcla permanece líquida fluida y fácil de agitar, debido al hecho de que durante la nitración la tetranitrodifenilamina formada se separa en estado bien cristalizado.

20 Aunque el ácido de nitración usado en el primer periodo del presente procedimiento, que no contiene más de 25% de agua, no necesita contener ningún ácido sulfúrico y puede componerse por tanto de ácido nítrico de concentración de 75% por lo menos, por ejemplo, de 75 a 80%, es en general preferible usar ácido de nitración que contenga, además del ácido nítrico no más de 20% de ácido sulfúrico. Una composición muy adecuada del ácido para su uso en la primera nitración, es por ejemplo: 65% de  $\text{HNO}_3$ , 15% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 20%



191314

de H<sub>2</sub>O. Es muy ventajoso usar para esta primera nitración el ácido residual del segundo periodo de la misma, y si es necesario después de añadirle tal cantidad de ácido nítrico que se obtenga la composición deseada para el primer periodo de la nitración.

5 Durante el primer periodo del procedimiento del invento, la tetranitrodifenilamina precipita en forma bien cristalizada. Diluyendo la mezcla de reacción con una pequeña cantidad de agua, por ejemplo, de 10 a 15%, las pequeñas cantidades de la combinación tetranitro aun disueltas en el ácido, pueden, si se quiere, precipitarse en estado cristalino. Sin embargo, en esta operación de dilución, las impurezas, si las hay, que pueden originarse de la dinitrodifenilamina, precipitan también, como resultado de lo cual la tetranitrodifenilamina, cuyo rendimiento será entonces de un pequeño % más alto, será ligeramente menos pura que si se hubiera omitido la dilución; pero esto no constituye una des-  
10 ventaja, porque se ha comprobado que este producto ligeramente menos puro, dará también una hexanitrodifenilamina lo bastante pura en la nitración subsiguiente.

15 Como la combinación tetranitro formada en el primer periodo del presente procedimiento, que puede separarse del líquido ácido por centrifugación o filtración, se obtiene en estado bien cristalizado, puede fácilmente lavarse para liberarla del ácido y conseguir un producto de contenido acuoso relativamente bajo, que puede secarse con facilidad.

25 En el segundo periodo del procedimiento del invento,



191314

la tetratitrodifelamina obtenida en el primer periodo con un  
r ndimiento de 87 a 92% aproximadamente (según que la mezcla  
de reacción se diluya o no con agua después de la nitración)  
se vuelve a nitrar con ácido compuesto por una mezcla de  ci-  
do nítrico concentrado (esto es, de concentración 95-98%) y  
5  cido sulfúrico, en la cual la proporción de peso entre el  
primero y el segundo sea por lo menos de 3 : 1.

Cuando se usa ácido de nitración de la composición  
mencionada, se ve que la nitración de la tetranitrodifenilami-  
10 na tiene lugar lisa y completamente incluso a baja temperatu-  
ra, por ejemplo, entre 20 y 30 C, lo cual no ocurre cuando  
se usa ácido nítrico concentrado sólo, con lo cual la nitra-  
ción sigue siendo lenta, incluso a temperatura mas alta, y  
además sobreviene descomposición. Además, la hexanitrodife-  
15 nilamina formada cristaliza satisfactoriamente en cristales  
relativamente grandes durante la nitración, de modo que en  
toda ella se mantiene una suspensión fl ida como resultado  
de la cual se puede emplear una cantidad relativamente peque-  
 a de ácido de nitración, por ejemplo, una cantidad de peso  
20 aproximadamente cinco veces mayor. Haciendolo así se ob-  
tiene unproducto bien cristalizado (tamaño de cristales 0.5  
a 2 mm); que después de lavado y seco da un producto final  
muy puro.

Para obtener estos favorables resultados se ha  
25 comprobado que es esencial que la proporción de peso entre  
 cido nítrico y ácido sulfúrico en el ácido para la nitra-  
ción final sea por lo menos 3 : 1.



101314

Si esta proporción es menor, el producto obtenido es menos puro, y este grado de pureza es más bajo cuanto más ácido sulfúrico contenga el ácido de nitración. Además, la cristalización empeora constantemente cuanto más alto sea el contenido de ácido sulfúrico lo cual determina que el producto precipite en forma muy voluminosa, de modo que es necesario usar gran exceso de ácido de nitración (por ejemplo de 8 a 10 veces la cantidad de peso) para evitar la formación de un lodo denso que no puede agitarse.

Aunque la proporción de peso entre ácido nítrico y ácido sulfúrico en el ácido de nitración a emplear en el segundo periodo puede ser hasta de 7 (o más):1, por regla general se prefiere usar un ácido de nitración en que dicha proporción no rebase 6:1, pues de otro modo vuelve a empeorar usualmente la cristalización de la hexanitrodifenilamina.

La segunda nitración se realiza con preferencia con ácido en el cual la proporción de ácido nítrico y sulfúrico sea aproximadamente de 5:1, porque por regla general esta es la que da los mejores resultados.

En general es recomendable realizar la segunda nitración con una cantidad de peso de ácido aproximadamente cinco veces mayor, porque se ha descubierto que si se emplea una cantidad de ácido menor, la cristalización las más de las veces empeora al final del proceso la nitración.

Terminada la nitración final en la cual la hexanitrodifenilamina, formada se separa en forma bien crista-



191314

lizada, la mezcla de reacción se diluye preferentemente con agua a un contenido de ésta de unos 20 - 25%, de manera que las pequeñas cantidades de hexanitrodifenilamina presentes aun en la solución cristalizada también.

5 La hexanitrodifenilamina cristalizada, que puede separarse del ácido residual por centrifugación o filtrado, puede fácilmente lavarse para separar el ácido, y, después de seca, se recupera en forma bien cristalizada y muy pura y con excelente rendimiento, que es en la mayoría de los ca-  
10 sos de unos 87 - 90% con preferencia al peso de la dinitro-  
difenilamina.

El ácido residual de la nitración final, cuyo contenido de agua se ha llevado a 20 - 25%, puede, como se ha descubierto, emplearse muy bien como ácido de nitración para  
15 el primer periodo del procedimiento, si es necesario después de regularlo a la composición deseada por adición de ácido nítrico.

La cantidad de ácido residual recuperada de la nitración final de cierta cantidad de combinación tetranitro  
20 es por regla general más que suficiente para nitrar una cantidad equivalente de combinación dinitro.

La posibilidad de usar el ácido residual de la nitración final para la nitración primera, es, por supuesto, de considerable importancia práctica en el presente procedimiento, porque supone un considerable ahorro de ácido.  
25

Es posible, si se quiere, por ejemplo por destilación, opcionalmente a presión reducida, recuperar ácido



101314

nítrico de 60 a 65% de concentración del ácido residual de la primera nitración, cuyo contenido de ácido nítrico sea como un 50% o menos si se ha realizado la dilución con agua para precipitar la tetranitrodifenilamina contenida aun en la solución.

Tanto durante la primera como la segunda nitración, la temperatura se mantiene con preferencia por debajo de 35°C, por ejemplo entre 25 y 30%, y a este fin deben tomarse las necesarias medidas de enfriamiento. Aunque el procedimiento puede también practicarse a temperaturas más altas, por ejemplo de 40 a 50°C, se ha comprobado que esto es por lo general menos adecuado, porque implica pérdida de ácido nítrico debido a evaporación, especialmente en la nitración final.

El procedimiento del invento se ilustra además con el siguiente ejemplo, pero sin limitarse al mismo.

#### E J E M P L O

En un recipiente nitrador de 2.5 cm<sup>3</sup> de cabida, provisto de agitador, serpentín de refrigeración, termómetros y un dispositivo de dosificación de sustancia sólida, se pusieron 1900 kg de ácido de nitración, compuesto de 65% de ácido nítrico, 15% de ácido sulfúrico y 21% de agua, ácido que se originó del segundo periodo de una nitración anterior. Se añadieron uniformemente y con agitación, en unas 2-3 horas, 290 kg de dinitrodifenilamina, mediante el dispositivo dosi-



191314

ficador, y se mantuvo la temperatura por enfriamiento a 25-  
30°C. Después de añadir unos 58 kg de la combinación dinitro  
(que se disolvió en el ácido y le dió un color rojo) y  
después de añadir cristales de siembra de tetranitrodifenil-  
5 amina para promover la cristalización, empezó a cristalizar  
la tetranitrodifenilamina formada. Después de terminar la  
adición de la combinación dinitro, continuó la agitación  
durante cosa de una hora para hacer completa la nitración;  
luego se añadieron a la mezcla, agitando, 250 kg de agua, en  
10 el espacio de una hora a hora y media, con lo cual la tetra-  
nitrodifenilamina que estaban aun disuelta en el ácido, pre-  
cipitó en forma cristalina. Luego el producto cristalizado  
se separó del líquido ácido por centrifugación y se secó  
después de lavarlo a fondo con agua.

15 La tetranitrodifenilamina bien cristalizada que  
se obtuvo en cantidad aproximada de 350 kg, y que tenía  
punto de fusión de unos 195°C, se llevó uniformemente con el  
dispositivo dosificador, agitando siempre, en un periodo de  
2 a 3 horas, a un recipiente de nitración similar, que con-  
20 tenía 1745 kg de ácido de nitración compuesto de 291 kg de  
ácido sulfúrico y 1454 kg de ácido nítrico, ambos a 96% de  
concentración, mientras por enfriamiento se mantenía la tem-  
peratura entre 25 y 30°C. Después de añadir los primeros  
70 kg de la combinación tetranitro y cristales de siembra,  
25 la hexanitrodifenilamina formada empezó a cristalizar.  
Una vez añadida toda la cantidad de combinación tetranitro,  
la mezcla se dejó en reposo una hora aproximadamente; luego



191314

se diluyó lentamente, agitando, en unos 297 kg de agua durante un periodo de una hora a hora y media, mientras se enfriaba a fondo para mantener la temperatura por debajo de 35°C. La hexanitrodifenilamina aun en solución, se separó luego en forma bien cristalizada. Después la mezcla se siguió enfriando hasta unos 20°C, después de lo cual los cristales pudieron separarse fácilmente por centrifugación de la mezcla de ácido residual. El producto así separado se trató primero con ácido nítrico de 30 - 40% de concentración y luego se lavó a fondo con agua y finalmente se secó.

El rendimiento fué aproximadamente de 425 kg de hexanitrodifenilamina pura bien cristalizada (punto de fusión entre 245 y 246°C), lo cual corresponde a un rendimiento de casi 87% de la combinación dinitro empleada como material de partida.

El ácido residual (1900 kg recuperado de la nitración final, se componía aproximadamente de 65% de ácido nítrico, 14% de ácido sulfúrico y 21% de agua, y pudo usarse otra vez para la nitración de dinitrodifenilamina.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda con fecha 30 de Junio de 1.949, bajo el número 147.303 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se



950

191314

presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención por VEINTE años en España son los siguientes:

5 1º.- Un procedimiento de preparar hexanitrodifenil-  
amina pura y bien cristalizada partiendo de dinitrodifenil-  
amina por nitración en dos periodos, en el cual la combina-  
ción dinitro se nitra primero para formar tetranitrodifenil-  
amina y esta combinación se nitra después para obtener la  
combinación hexanitro; caracterizado por el hecho de que en  
el primer periodo se usa ácido de nitración con un conteni-  
10 do de agua de a lo sumo 25%, con preferencia de 20% aproxi-  
madamente, y un contenido de ácido sulfúrico si se emplea  
de a lo sumo 20%, y porque en el segundo periodo se usa una  
mezcla de ácido nítrico concentrado y ácido sulfúrico en el  
cual la proporción del primero con el segundo es de por lo  
15 menos 3:1 y con preferencia no mayor de 6:1.

2º.- Un procedimiento según se reivindica en el  
punto 1º, caracterizado porque el ácido de nitración usado  
en el segundo periodo tiene una proporción de ácido nítrico  
y ácido sulfúrico aproximadamente de 5:1.

20 3º.- Un procedimiento según se reivindica en los  
puntos 1º o 2º, caracterizado porque se usa en el segundo  
periodo una cantidad de nitración aproximadamente de cinco  
veces de peso en comparación con la cantidad de tetranitro-  
difenilamina a nitrar.

25 4º.- Un procedimiento según se reivindica en los  
puntos 1º, 2º o 3º, caracterizado porque el ácido residual  
de la segunda nitración, cuyo contenido de agua se ha lle-



191314

vado a 20-25% por dilución con agua, si es necesario después de añadirle ácido nítrico, se usa para la primera nitración.

5 5º.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º, 2º, 3º o 4º, caracterizado porque la temperatura en los dos periodos de la nitración se mantiene por debajo de unos 35°C.

6º.- Un procedimiento de preparar hexanitrodifenilamina pura bien cristalizada.

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

Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola de sus caras. 20 ENE. 1950

Madrid,

P. A.  
Alberto de Elzaburu  
Por Poder