

28



402219

PATENTE DE INVENCION

Case 150-3282

3700/RA/HP

Int. Cl.<sup>2</sup>: C07B

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA NITRACION DE PRODUCTOS ORGANICOS.

=====

*Solicitante:* SANDOZ A.G., entidad suiza, residente en Basilea,  
Suiza.

=====

La invención se relaciona con procedimientos de nitración efectuados en un exceso de ácido nítrico con formación de agua y en los que se puede reducir la velocidad de la reacción mediante la adición de agua.

5.

402219-2-



150-3282

5 En los procedimientos de este tipo, por ejemplo en la nitración de la antraquinona, se forman cantidades sustanciales de ácido nítrico diluído. Se exige tiempo, capacidad y energía para llevar dicho ácido diluído de nuevo a una concentración tal que permite emplearlo en una nueva nitración. Además, se pueden obtener mezclas azeotrópicas a partir de las cuales resulta difícil obtener un ácido concentrado.

10 La presente invención pretende proporcionar un proceso de nitración del tipo arriba descrito en el que, una vez completado el proceso de nitración, el ácido nítrico concentrado se puede recuperar de un modo relativamente fácil y se lo puede utilizar de nuevo para nitrar. La invención pretende proporcionar asimismo un  
15 proceso de nitración en el que se puede formar fácilmente el ciclo de ácido nítrico.

20 Así, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento de nitración que se efectúa en ácido nítrico en exceso, con formación de agua, y en el que se puede reducir la velocidad de la reacción mediante adición de agua, procedimiento que se caracteriza por el hecho de que se emplea ácido nítrico concentrado para efectuar la nitración y se añade ácido nítrico diluído para reducir la velocidad de la reacción, siendo  
25 las cantidades utilizadas de ácido nítrico concentrado y

402219<sup>3</sup> -



150-3282

diluido tales que la concentración del ácido nítrico en la solución de ácido residual supera el punto azeotrópico de ésta, y a continuación se fracciona dicha solución de ácido residual en una fracción de ácido nítrico concentrado y otra fracción de ácido nítrico diluido.

5

La solución de ácido residual o bien puede contener o bien puede estar libre del producto de nitración, de material inicial sin nitrar o de productos laterales. En los casos en los que la solución está libre de tales materiales, por ejemplo si dichos materiales son insolubles o han sido eliminados, la solución se compone de agua y de ácido nítrico, éste último en una concentración que corresponde al punto azeotrópico de una mezcla de ácido nítrico/agua, es decir, de un 68 % aproximadamente. Como se puede ver, sin embargo, en los casos en los que la solución de ácido residual contiene además de ácido nítrico y de agua un tercer componente, éste puede afectar el punto azeotrópico de la solución. Sin embargo, ya que en el procedimiento de la invención el ácido nítrico se emplea en un exceso, el afecto por parte de cualquier tercer compuesto queda de poca importancia.

10

15

20

El ácido nítrico concentrado, fraccionado de la solución de ácido residual, se puede emplear en un nuevo proceso de nitración. De modo similar, el ácido nítrico

402219<sup>4</sup> -



150-3282

diluído se puede utilizar de nuevo para reducir la velocidad en una nueva reacción de nitración.

5 De acuerdo con un método preferido de la invención, el proceso de nitración se efectúa en forma continua en el que se reciclan el ácido nítrico concentrado y el ácido nítrico diluído, pudiéndose emplear el primero en la nitración de un nuevo material inicial y el segundo para reducir la velocidad en el proceso de nitración.

10 Al efectuarse dicho proceso con empleo de un ciclo de ácido nítrico, conviene mantener la concentración del ácido nítrico en la solución de ácido residual a un nivel constante, obteniéndose con ello, después del fraccionamiento, cantidades constantes de ácido nítrico  
15 concentrado y de ácido nítrico diluído. Como puede verse, en tal ciclo el ácido nítrico es constantemente aprovechado bien en forma de pérdida bien en el proceso de nitración. Además, durante la reacción se produce constantemente agua. Por lo tanto, al ciclo se le añaden, preferentemente, las cantidades de ácido nítrico concentrado correspondientes a las cantidades aprovechadas, y se elimina, preferentemente, el agua, por ejemplo en forma de ácido  
20 diluído o en forma de humedad del producto de nitración.

25 El ácido diluído tiene, de preferencia, una concentración que corresponde, como mínimo, a la del punto azeotrópico de la solución de ácido residual.



El ácido nítrico concentrado tiene, preferentemente, una concentración de un 90% como mínimo, mejor aún de un 93% como mínimo y con más preferencia de un 97% como mínimo. El ácido nítrico diluído tiene un contenido en ácido nítrico entre un 70 % y un 80 %. Las cantidades de los ácidos nítricos concentrado y diluído que se han de utilizar son, de preferencia, tales que la solución de ácido residual presenta una concentración en ácido nítrico entre un 75% y un 90%.

De acuerdo con el procedimiento de la invención se puede aislar primero el producto de nitración y luego fraccionar el ácido nítrico resultante en una fracción concentrada y otra fracción diluída, o, alternativamente, se puede fraccionar primero el ácido nítrico concentrado de la mezcla de la reacción y luego separar la mezcla permanente en producto de nitración y en ácido nítrico diluído. Este último método encuentra aplicación en casos en los que el producto de nitración, siendo insoluble o de poca solubilidad en ácido nítrico diluído, es soluble, por lo menos hasta cierto grado, en un ácido más concentrado (mezcla de ácido diluído y de ácido concentrado), ya que una vez eliminado el ácido nítrico concentrado por fraccionamiento, el producto nitrado o el producto de nitración ulterior se precipita del ácido diluído restante.

402219 6 -



50-3282

Esto último ocurre en el caso de la nitración de antraquinona.

El procedimiento de la invención resulta especialmente apropiado para la nitración de compuestos cuyos derivados de nitración son insolubles o poco solubles en la mezcla de ácido nítrico concentrado y ácido nítrico diluído. Ejemplos de tales compuestos son el pireno, la benzantrona y, en particular, la antraquinona. El procedimiento puede emplearse para la síntesis de los derivados de mononitro o, si se desea, de polinitro.

El fraccionamiento en ácido nítrico concentrado y ácido nítrico diluído se puede llevar a cabo bajo presión reducida. Como se notará, la presión reducida puede afectar el punto azeotrópico de la solución de ácido residual. Si se efectúa el fraccionamiento bajo presión reducida, se habrá de controlar de que en la solución de ácido residual la concentración del ácido nítrico sea superior al punto azeotrópico de la solución estando ésta bajo la presión particular utilizada en el proceso de fraccionamiento.

Se pueden emplear métodos de fraccionamiento normalmente utilizados, por ejemplo la destilación.

De un interés particular es el empleo del procedimiento de la invención en la nitración de antraquinonas para proporcionar la mononitro-antraquinona. En tal



5 nitración de antraquinona, la proporción molar de ácido nítrico concentrado con relación a la antraquinona es preferentemente entre límites de 20:1 y 120:1, y la temperatura durante la nitración es preferentemente entre  $-10^{\circ}$  y  $+60^{\circ}\text{C}$ . El tiempo de reacción apropiado es de 10 a 30 minutos, o sea, se deja reaccionar la antraquinona con el ácido nítrico concentrado durante el período de tiempo arriba indicado antes de añadirle el ácido nítrico diluído.

10 Así, de acuerdo con un aspecto particular de la invención, se proporciona un procedimiento continuo para efectuar la mono-nitración de la antraquinona el que consiste en hacer reaccionar la antraquinona con ácido nítrico en una concentración de un 90 % como mínimo, durante un período de tiempo de 10 a 30 minutos, a una temperatura entre  $-10^{\circ}$  y  $+60^{\circ}\text{C}$ , siendo la proporción molar de dicho ácido nítrico con relación a la antraquinona de 20:1 a 120:1, y, una vez transcurrido dicho período de tiempo, se reduce la velocidad de la nitración mediante la adición de ácido nítrico en una concentración de un 70 a un 80 %, siendo las cantidades de ácido nítrico concentrado y de ácido nítrico diluído tales que en la solución de ácido resultante la concentración del ácido nítrico es de un 75 % a un 90 %, y

15

20

402219-8-



0-3282

luego se fracciona dicha solución de ácido resultante  
en una fracción de ácido nítrico en una concentración  
de un 90 % como mínimo y otra fracción de ácido nítri-  
co en una concentración de un 70 % a un 80 %, usándose  
5 la primera fracción en la nitración de nueva antraquinona  
mientras que la segunda fracción se utiliza para reducir  
la velocidad de la reacción en un nuevo proceso de nitra-  
ción.

La invención proporciona asimismo los aparatos  
10 para llevar a cabo el proceso de nitración. Dichos aparatos  
se componen de un equipo de reacción de tipo tal que  
permite una operación continua; un equipo de fracciona-  
miento, conductos para conducir la solución de ácido  
residual al equipo de fraccionamiento donde queda frac-  
15 cionada, conductos para conducir la fracción de ácido  
nítrico concentrado desde el equipo de fraccionamiento  
hasta el equipo de reacción arriba indicado, y, final-  
mente, conductos para conducir la fracción de ácido nítri-  
co diluído desde el equipo de fraccionamiento hasta un  
20 punto intermedio que se encuentra entre el equipo de re-  
acción y el equipo de fraccionamiento.

El equipo de reacción puede ser, por ejemplo,  
una cascada de reacción o bien un tubo de reacción.

El equipo de fraccionamiento puede ser, por  
25 ejemplo, una columna de rectificación o bien una columna

402219-9 -



150-3282

de destilación.

La invención quedará descrita más detalladamente con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

5 La Fig. 1.1 representa un diagrama de fluido de un primer método para llevar a cabo la invención.

La Fig. 1.2 representa un diagrama de fluido de un segundo método para llevar a cabo la invención.

La Fig. 2 es una representación diagramática de un primer aparato para llevar a cabo la invención.

10 La Fig. 3 es una representación diagramática de un segundo aparato para llevar a cabo la invención.

La Fig. 4 es una representación diagramática de un tercer aparato para llevar a cabo la invención.

15 Referente a las Figuras 1.1 y 1.2, a representa un equipo de nitración, b representa un equipo de separación y c representa un equipo de rectificación, equipos que pueden estar conectados los unos con los otros mediante condensadores.

20 El equipo de nitración a puede ser cualquiera de los equipos de nitración, de preferencia de una construcción tal que permita una operación continua, por ejemplo una cascada de reacción o un tubo reactor. Su construcción debería ser, además, tal, que el tiempo de permanencia de los reactivos en el equipo sea inferior a  
25 dos horas, preferentemente entre 5 y 60 minutos.



El equipo de separación b puede ser cualquier equipo apropiado para la separación de fases diferentes. Dicho equipo puede ser un aparato de filtro, por ejemplo una centrifuga, o un evaporador, o bien una combinación

5 de ambos. Si el equipo b es un filtro, particularmente una centrifuga, conviene acoplar ésta a un equipo de cristalización.

El equipo de rectificación c es, preferentemente, un aparato de destilación/rectificación que permite efectuar la destilación a presión normal o reducida.

10 El equipo c es, de preferencia, una columna de rectificación provista de varios recipientes.

Conforme a la Fig. 1.1, se introduce el material a nitrar, por ejemplo la antraquinona, en el equipo de nitración a junto con la cantidad de ácido nítrico requerida para la nitración. Antes de que la mezcla de la reacción llegue al equipo de separación b, se le añade ácido nítrico diluído. En el equipo b se separa el producto de nitración de la lejía madre (ácido residual) y, eventualmente

15 20 después de purificación ulterior, se conduce dicho producto de nitración en la dirección indicada por la flecha ancha. A continuación se conduce la lejía madre al equipo de rectificación c, donde queda separada en dos fracciones: una fracción concentrada que, después de

25 añadirle ácido concentrado fresco, se vuelve a a

402219 - 11 -



150-3282

y se emplea en una nueva nitración, y otra fracción más diluída que se vuelve a la mezcla de la reacción, a un punto que se encuentra entre a y b. Si el producto de nitración ha sido purificado, el ácido, por ejemplo del lavado, se lo puede añadir a la fracción diluída.

De la fracción diluída se separa una cantidad correspondiente al agua de la reacción ( éste ácido puede, desde luego, concentrarse de nuevo de manera conocida y reciclizarse).

10                    Conforme a la Fig. 1.2, se introduce la sustancia a nitrar en el equipo de nitración a juntamente con la cantidad de ácido nítrico concentrado requerida para la nitración. Se conduce la mezcla de nitración desde a hasta c, pero antes de que llegue a c, se le añade ácido nítrico diluído. En el equipo de separación c se separa de la mezcla de reacción un ácido nítrico altamente concentrado que, después de la adición de ácido concentrado fresco, se vuelve a a. Desde el equipo c se conduce la mezcla de reacción permanente hasta el equipo de separación b,  
15                    donde se recoge el producto de nitración, eventualmente después de purificación intermedia. El ácido diluído, permanente, se vuelve, eventualmente después de la separación del producto de nitración resultante, a la mezcla de reacción a un punto que se encuentra entre a y c, y el  
20                    agua de reacción se elimina del sistema.  
25

402219

- 12 -



150-3282

Si los productos a nitrar y/o los productos de nitración son insolubles en la mezcla de nitración, la reacción se efectúa, preferentemente, con fluido turbulento de la mezcla. Esto puede llevarse a cabo, por ejemplo, mediante reacción en una cascada equipada con varios preferentemente de 2 a 10. elementos provistos de agitadores o bien en un tubo reactor en el cual se genera un fluido de líquido, definible por un número de Reynolds de 3200 como mínimo.

El equipo de rectificación c es, de preferencia, una columna provista de platos, en la que se fracciona la mezcla mediante destilación, preferentemente por destilación en vacío, en una fracción de cabeza que consiste en ácido nítrico concentrado y otra fracción de peso que, dependiendo de los aparatos (Fig. 1.1 o 1.2), consiste en ácido nítrico diluido o en una mezcla de reacción residual.

Conforme a la Fig. 2 del dibujo, se introduce el material a nitrar, por ejemplo la antraquinona, en una cascada de reacción a, a través del conducto 10, y, a través del conducto 11, se añade ácido nítrico concentrado (preferentemente al 93% como mínimo) en una cantidad requerida para la nitración (óptimamente más de 20 equivalentes). Se conduce la mezcla vía conducto 12 a través de la cascada de reacción, luego se la conduce a través del conducto 13 para nutrirla con ácido nítrico diluido (pre-



ferentemente a un 70-80%) del conducto 27 y luego se la  
pasa a través del conducto 14 a un equipo de separación b.  
El equipo de separación b es, preferentemente, un evapora-  
dor en el cual el producto de nitración sólido (nitro-  
5 antraquinona) queda separado del ácido nítrico residual.  
A través del conducto 15 se conduce el producto de nitra-  
ción sólido a un secador de capa delgada 2, mientras que  
el ácido nítrico vaporoso<sup>acuoso</sup> se conduce vía conducto 19 in-  
troduciéndolo en la columna de rectificación c. En el se-  
10 cador de capa delgada 2 se separa el producto de nitra-  
ción del ácido nítrico restante. Dicho ácido queda re-  
ciclizado a través del conducto 17, el condensador 3 y  
el conducto 18, mientras que, el producto de nitración  
es recogido en un receptor. 16. La columna de rectifica-  
15 ción c se mantiene, de preferencia, bajo presión redu-  
cida, y a través del conducto 19 se introduce en dicha  
columna el ácido nítrico acuoso que allí quede separado  
en una fracción de cabeza y otra fracción de posos. La  
fracción de cabeza consiste en ácido nítrico altamente  
20 concentrado (ventajosamente de una concentración de un  
93% como mínimo, preferentemente más de un 98%). Se con-  
duce el ácido a través del conducto 20 en un condensador  
1 y desde allí se lo deja salir a través del conducto 21.  
Una parte de dicho ácido se vuelve a través del conducto  
25 22 a la columna de rectificación para aprovecharlo en el



reflujo, mientras que el ácido restante se conduce a través del conducto 23, introduciéndolo en el conducto 11 juntamente con ácido fresco, altamente concentrado, del conducto 28.

5                   La fracción de poso, formada en la columna de rectificación, consiste en un ácido nítrico más debil de una concentración de un 70-80% aproximadamente. Esta fracción se conduce a través del conducto 24 y, después de combinarla con el ácido nítrico diluído del conducto 10 18, se la pasa a través de los conductos 25 y 27 desde donde se la vuelve nuevamente al ciclo a través del conducto 14. El agua de reacción que se viene formando durante la nitración se elimina del sistema a través del conducto 26 en forma de ácido nítrico fuertemente diluído.

15                   El procedimiento en la forma de ejecución de acuerdo con la Fig. 2 resulta apropiado asimismo en los procesos de nitración en los que la sustancia a nitrar y/o el producto de nitración, aunque sean solubles en la mezcla de nitración, no son volátiles en el evaporador b.

20                   Conforme a la Fig. 3 de los dibujos, se introducen en un tubo reactor a antraquinona, a través del conducto 10, y ácido nítrico concentrado, a través del conducto 11, (preferentemente en la proporción cuantitativa anteriormente indicada) de tal modo que se produzca un fluido equivalente a un número de Reynolds de 2300 como 25



mínimo. Antes de conducir la mezcla de reacción a través del conducto 12 a una columna de rectificación c, se le añade ácido nítrico diluído del conducto 24. En la columna de rectificación c, mantenida preferentemente bajo

5 presión, se .. separa la mezcla de reacción en dos fracciones. La fracción de cabeza, consistiendo de ácido nítrico concentrado, se conduce por el conducto 25, el condensador 1 y los conductos 26 y 28 para combinarla con ácido nítrico fresco, altamente concentrado, del conducto

10 29, y luego se la vuelve a través del conducto 11 para hacerla reaccionar. Una parte del ácido nítrico concentrado se hace pasar a través del conducto 27 para utilizarlo para reflujo en la columna de rectificación c.

La fracción de poso. que consiste de ácido nítrico diluído y del producto de nitración, es introducida a través

15 del conducto 13 en un equipo de separación b, que puede ser una centrifuga o bien un evaporador (de preferencia una centrifuga), en el cual el producto de la reacción sólido queda separado del líquido (ácido nítrico diluído).

20 A través del conducto 14 se introduce el producto sólido en un secador de capa delgada 2, desde donde se recoge el producto de nitración a través del conducto 15. A través del conducto 16 se conduce ácido nítrico diluído, vaporoso, a un condensador 3 y desde allí se lo vuelve al

25

402219

- 16 -



150-3282

ciclo a través del conducto 17. El producto líquido que permanece en el equipo de separación b consiste, sobre todo, de ácido nítrico diluído; éste se introduce a través del conducto 18 en el secador de capa delgada 4, donde un  
5 ulterior producto de nitración queda aislado y recogido a través del conducto 19.

El ácido nítrico diluído, evaporante, se introduce a través del conducto 20 en un condensador 5, donde, después de la condensación, se lo vuelve al ciclo vía con-  
10 ducto 21. El ácido nítrico diluído procedente de los conductos 17 y 21 se lo vuelve a la mezcla de la reacción a través de los conductos 22 y 24. El agua de la reacción que se viene formando durante la nitración se elimina del sistema a través del conducto 23.

15 Una variante del procedimiento consiste en conducir el ácido nítrico - de acuerdo con el sistema indicado en la Fig. 2 - directamente al evaporador b y - según el sistema indicado en la Fig. - directamente en la columna de rectificación c, o sea, se diluye la mezcla de la  
20 reacción con el ácido del recicló no antes de que ésta alcance la zona de evaporación.

Conforme a la Fig. 4, el aparato ilustrado allí se compone de tres equipos:

a) un equipo de nitración a,



- b) un equipo de separación que se compone de los elementos 3, b, 4, 5, 6 y 7 conectados los unos con los otros, y
- c) un equipo de rectificación que se compone de los elementos 1, c y 2, conectados los unos con los otros.

5

A través del conducto 10 se introduce la antraquinona a nitrar en el tubo reactor a y a través del conducto 11 se añade la cantidad de ácido nítrico concentrado requerida en la nitración, de tal modo que el fluido en el cilindro corresponda a un número de Reynolds de 2300 como mínimo. La nitración transcurre principalmente en el tubo reactor, y puede efectuarse bien como reacción adiabática bien como reacción isotérmica o bien con quitar solo en parte el calor de la reacción.

10

15

Mientras la mezcla de la reacción pasa a través del conducto 12 se le añade ácido nítrico diluido, con lo cual se reduce la velocidad de la nitración.

Del conducto 12 se dirige la mezcla de nitración diluída haciéndola pasar por un evaporador de flujo descendiente donde se forma vapor de ácido nítrico concentrado mediante calentamiento y/o a presión reducida. Se conduce dicho vapor a través de 13 introduciéndolo en la columna de rectificación c, donde queda separado en una fracción de cabeza y una fracción de peso. La fracción de

20

25

402219

- 18 -



150-3282

cabeza se condensa en el condensador 2 y desde allí se la vuelve a través del conducto 18 al conducto 11, donde queda mezclada con ácido fresco, concentrado, del conducto 19. Una parte de la fracción de cabeza se vuelve  
5 vía conducto 17 introduciéndola en la columna de rectificación c para usarla en el reflujo.

Después de la destilación del vapor de ácido nítrico concentrado, la mezcla de la nitración que permanece en el evaporador de flujo descendiente se combina  
10 en 14 con la fracción de poso de 15 y se la conduce a través de una cascada 3 para introducirla en la centrifuga b. En dicha centrifuga b se separa de la lejía madre la 1-nitroantraquinona sólida.

En 21 se recoge la 1-nitroantraquinona sólida  
15 en estado húmedo y se dirige la lejía madre a través de 22 para hacerla pasar por un evaporador de flujo descendiente 4. El vapor de ácido nítrico concentrado que se viene formando en 4 se conduce a través de 23 a un condensador 5 y desde dicho condensador se vuelve el ácido  
20 nítrico diluído a 25 vía 24. La lejía madre que permanece en 4, se conduce a través del conducto 26, del equipo de cristalización 6 y el conducto 27 hasta la centrifuga 7, donde se separa un ulterior producto de nitración sólido (28). Se dirige el filtrado a través de 29 y 30, combinán-  
25 dolo con el ácido nítrico diluído procedente de 24 y se lo



vuelve como ácido diluído a 12 a través del conducto 25. Se extrae el agua de reacción del sistema en forma de ácido diluído y también en forma de humedad de la torta del filtro en 21 y 28.

- 5                   Una variación del sistema arriba indicado consiste en conectar un conducto de desviación 31 que conduce de 29 a 22, de modo que el conducto 30 puede quedar .excluido del sistema bien en parte bien enteramente. Al excluir el conducto 30 completamente, los elementos 4, 5
- 10                   y 6 pueden ser reemplazados por un equipo cristalizador/evaporador conectado a la centrífuga b y a 7.

En el sistema de operación arriba indicado resulta ventajoso mantener la columna de rectificación c bajo presión reducida.                   1

- 15                   En los siguientes Ejemplos, que tienen el objeto de ilustrar la invención más detalladamente, las partes y porcentajes son partes en peso y porcentajes en peso y la temperatura está indicada en grados centígrados.

402219

- 20 -



150-3282

EJEMPLO 1:

Conforme a la Fig. 2, en la cascada de reacción a se introducen 208 partes de antraquinona y 2500 partes de ácido nítrico al 99%. Después de un tiempo de permanencia total de 25 minutos a 0-5°, se nitran 70% de la antraquinona. Al salir la mezcla de la reacción de la cascada, se la combina con 7000 partes de ácido nítrico al 74% del conducto 11, de modo que resulta una concentración de ácido de un 80,5%. Se introduce la mezcla en el evaporador b, donde destilan 7750 partes de ácido nítrico de un 82%. Desde el evaporador se dirigen 1735 partes de ácido nítrico de un 74% y 245 partes del producto de nitración al secador de capa delgada 2. Del secador se obtienen 245 partes del producto de nitración que contiene aprox. un 60% de 1-nitroantraquinona, un 32% de antraquinona y un 8% de otros compuestos de nitroantraquinona. El ácido nítrico al 74% , separado por destilación, se condensa en el condensador 3. El ácido nítrico al 82%, destilado en el evaporador b, se introduce en la columna de rectificación c, donde se obtienen 5300 partes de ácido nítrico al 74% como fracción de peso. Se combina dicho ácido con las 1735 partes de ácido nítrico al 74% del condensador 3, volviéndolo luego a la solución de la reacción. El exseso de ácido nítrico al 74%, procedente del agua formada durante la reacción (aprox. 20-50 partes dependiendo de



las pérdidas) queda eliminado del sistema a través del  
conducto 26. Después de la condensación en el condensa-  
dor, se obtienen de la columna de rectificación 1,2450  
partes de ácido nítrico de un 99%. Se mezcla éste con  
5 aproximadamente 50 partes de ácido fresco y se lo vuelve  
al recipiente de reacción a través del conducto 28.

EJEMPLO 2:

Conforme a la Fig. 3, se introducen en el tubo  
reactor a a 0° 208 partes de antraquinona a través  
10 del conducto 10 y 2500 partes de ácido nítrico al 99% a  
través del conducto 11. Se efectúa la reacción adiabaticamente.  
Al cabo de 10 minutos se obtiene la concentración  
máxima de la 1-nitro-antraquinona (aproximadamente un 75%  
de los compuestos de antraquinona), tiempo, después del  
15 cual la temperatura alcanza los 35°, indicando el punto  
final de la reacción. Se para la reacción con introducir  
3000 partes de ácido nítrico al 78% vía conducto 24, de  
modo que resulta una concentración de la mezcla de la re-  
acción de un 87%. Esta mezcla se introduce en una columna  
20 de rectificación c, en uno de los recipientes inferiores  
(zona de evaporación). De dicha zona inferior, un ácido  
nítrico de concentración media sube hacia arriba para más  
rectificación a un ácido nítrico de un 99%, mientras que  
el ácido nítrico más diluido fluye hacia abajo en un  
25 "re-boiler" en el cual se mantiene la concentración del

402219

- 22 -



150-3282

ácido nítrico a un 78%. En la cabeza de la columna escapa ácido nítrico altamente concentrado, el cual viene a ser condensado en el condensador 1 para dar ácido nítrico de un 99%. Se recuperan 2300 partes del ácido nítrico al 99% y se los vuelven a la reacción a través del conducto 28. La diferencia de aproximadamente 200 partes de ácido nítrico (consumación durante la reacción y pérdidas) queda compensada por la adición de ácido fresco a través del conducto 29.

Del fondo de la columna de rectificación fluye una suspensión de 269 partes de nitroantraquinona bruta y una solución de 3150 partes de ácido nítrico al 78%. En la centrífuga b se separa la nitroantraquinona precipitada y luego se la seca en vacío en un secador de capa delgada 2, con el fin de liberarla del ácido nítrico adherente. Se obtienen 181 partes de 1-nitroantraquinona con un contenido de un 91% (el resto lo forman dinitroantraquinonas). La lejía madre de la centrífuga se evapora en un segundo secador de capa delgada 4, y el producto sólido, permanente, se seca. Se obtienen 88 partes de 1-nitro-antraquinona de una concentración de un 30% aproximadamente.

Las formas vaporosas procedentes de los dos secadores de capa delgada se condensan en los condensadores 3 y 5 para proporcionar un ácido de un 78%. A través del conducto 23 se quita del sistema la cantidad de ácido



que corresponde al agua de reacción y a las pérdidas en ácido (50 - 100 partes, dependiendo del total de las pérdidas), mientras que la mayor parte del ácido condensado, reciclizado, se dirige a través del conducto 24, con el fin de diluír con éste la mezcla de la reacción.

EJEMPLO 3:

En el tubo reactor a se introducen, a 0°, a través de los conductos 10 y 11, respectivamente, 1,180 partes de antraquinona y 14,150 partes de ácido nítrico al 99%. Se efectúa la reacción adiabáticamente; después de un tiempo de permanencia de 10 minutos, un 95% de la antraquinona ha reaccionado. La temperatura final de la reacción es de 36°. Al final del tubo reactor a se para la reacción, introduciéndole a través del conducto 25 17,400 partes de ácido nítrico al 78,5%. Se forma una mezcla que contiene el ácido nítrico en una concentración de un 87,3%. Se dirige dicha mezcla a través del conducto 12 haciéndola pasar por un evaporador de flujo descendiente que también forma parte del equipo de rectificación. Al final de dicho evaporador de flujo descendiente se introduce vapor de ácido nítrico al 94% (16,200 partes) en la columna de rectificación 2 en la cual éste queda separado en vapor de ácido nítrico de un 99% y en 3,000 partes de ácido nítrico de un 71%. En el condensador 2 se condensa dicho ácido nítrico al 99% y del ácido condensado

402219

- 24 -



150-3282

se vuelven 13,000 partes a la reacción vía conducto 18. La diferencia, 1,150 partes de ácido nítrico, queda compensada con introducir en el ciclo ácido nítrico fresco a través del conducto 19.

5 El ácido nítrico al 71% que fluye desde el fondo a aproximadamente 120°, pasa a través del conducto 15 para ser combinado a aproximadamente 110° con las 1500 partes de ácido nítrico al 80% que, conteniendo los productos de nitración disueltos, fluye desde el  
10 evaporador de flujo descendiente 1 a través del conducto 14. La mezcla de reacción resultante consiste de 1430 partes del producto de nitración de la antraquinona y de 18,000 partes de ácido nítrico al 78,5%. Se introduce dicha mezcla en la cascada de cristalización 3 que  
15 siste de tres recipientes enfriados desde el exterior, y que están equipados con agitadores. Allí se enfría la mezcla hasta 20° con lo cual precipitan 1015 partes de 1-nitroantraquinona de un 91%. Esta queda separada en la centrífuga b y luego recogida a través del conducto 21.  
20 La torta húmeda, que contiene aproximadamente 25% de ácido nítrico de un 78,5%, se lava con agua hasta neutralidad y luego se la conduce, en estado húmedo, para elaborarla ulteriormente, por ejemplo reduciéndola a 1-aminoantraquinona. La lejía madre, permaneciente en la centrífuga  
25 (17,600 partes de ácido nítrico al 78,5% con aprox.



600 partes del producto de nitración), se dirige a través del conducto 22 a un segundo evaporador de flujo descendiente, donde se la separa, a 120°, en 8200 partes de vapor de ácido nítrico de un 85%, las que se pasan a través del conducto 23 al condensador 5, y 9300 partes de ácido nítrico de un 73% que contienen la nitroantraquinona. Dicho ácido nítrico al 73% se introduce vía 26 en el cristalizador 6 (un recipiente equipado con agitador y enfriado del exterior), donde se lo enfría hasta 10°, con lo cual precipitan 420 partes de nitroantraquinona bruta que consiste de 1-nitro-, 2-nitro- y dinitroantraquinona en cantidades aproximadamente iguales. Esta se separa en una centrífuga 7 en forma de una masa cristalina que contiene un 25% de ácido nítrico al 73%. La lejía madre (9200 partes de ácido nítrico al 73%, conteniendo 1 a 2 % de los productos de antraquinona), se la dirige a través de los conductos 29 y 30 para combinarla con el ácido nítrico al 85% que fluye del condensador 5 a través del conducto 24.

20

NOTA

25

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace cons-

402219



- 26 -

- tar que el invento corresponde a una solicitud de Patente, presentada en Suiza, con fecha 30 de abril de 1971, bajo el número 6387/71; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA NITRACION DE PRODUCTOS ORGANICOS; caracterizándose por lo siguiente:
- 5.
10.           1ª.- Procedimiento para la nitración de productos orgánicos, que se lleva a cabo en ácido nítrico en exceso, con formación de agua, y en el que se puede reducir la velocidad de la reacción mediante la adición de agua, caracterizado porque la nitración se efectúa con ácido nítrico concentrado y la velocidad de la reacción se reduce mediante la adición de ácido nítrico diluido, siendo las cantidades de ácido nítrico concentrado y diluido utilizadas tales que la concentración del ácido nítrico en la solución de ácido residual es superior a la del punto azeotrópico de dicha solución, a continuación se fracciona la solución de ácido residual en una fracción de ácido nítrico concentrado y una fracción de ácido nítrico diluido.
- 15.
- 20.
25.           2ª.- Procedimiento para la nitración de productos orgánicos; tal y como queda sustancialmente

ME

40221928



- 27 -

descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 27 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 AGO. 1974

SANDOZ A.G.

J. GOMEZ ACEVEDO Y MUJER

En p. Firmado: L. Gola Foruñeda

*me*