



PATENTE DE INVENCION

Case 150-3295.

3700/RA/HP.

Memoria Descriptiva

403653

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA NITRACION CONTROLADA DE COMPUESTOS ORGANICOS.

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

Int. Cl.^a C 07 B

La presente invención se relaciona con procesos de nitración.

En la nitración de compuestos que tienen una pluralidad de lugares susceptibles a la nitración, al

403653

- 2 -



150-3295

emplear un exceso de ácido nítrico concentrado, se
obtiene, en la mayoría de los casos, una mezcla de
productos variadamente nitrados, a no ser que se
desee obtener un producto exhaustivamente nitrado,
5 caso, en el cual se pueden, desde luego, elegir ge-
neralmente las condiciones y la duración de la reac-
ción de modo tal que aseguren la nitración en todos
los lugares. La dificultad se presenta al desearse ob-
tener un producto particular con una pureza y un ren-
10 dimiento razonables y en el cual no todos los lugares
susceptibles a la nitración hayan sido nitrados, por
ejemplo, al quererse obtener un producto mononitrado.
Un método empleado para la obtención de un producto
tal consiste en que, una vez alcanzado el grado de ni-
15 tración requerido, se diluye el ácido nítrico con agua,
arriando con ello la reacción y preveniendo que una
ulterior nitración tenga lugar. Esto, sin embargo,
tiene por resultado la dilución del ácido nítrico
cuya regeneración a un ácido nítrico concentrado pue-
20 de resultar difícil e ineconómica.

La presente invención se basa en el descu-
brimiento de ciertos inhibidores de nitración los
cuales se pueden emplear para reducir la velocidad de
las reacciones de nitración sin necesidad de inundar la



reacción con agua.

403653

La presente invención proporciona, por lo tanto, un proceso de nitración según el cual la nitración se efectúa con empleo de ácido nítrico concentrado, y el que se caracteriza por el hecho de que; después de comenzada la nitración y durante el transcurso de ésta, la velocidad de la reacción se reduce mediante la adición de un inhibidor de nitración, siendo dicho inhibidor de una entidad con una basicidad mayor a la del ion NO_3^\ominus y siendo estable en las condiciones de la reacción.

Ejemplos de tales inhibidores de nitración son los aniones inorgánicos que son bases más fuertes que el ion NO_3^\ominus y que son estables en las condiciones de la reacción, tales como los iones fosfato y los iones nitrito, preferiéndose los iones fosfato. Los iones fosfato se pueden añadir, por ejemplo, en la forma de ácido fosfórico o bien como fosfatos solubles. Los iones nitrito se pueden agregar, por ejemplo, en la forma de nitritos solubles o como N_2O_3 .

De acuerdo con el procedimiento de la invención, la concentración del ácido nítrico es, preferentemente, más del 90 % pero, de preferencia, menos del 100 % ya que la presencia de pequeñas cantidades de agua promueve la eficacia del inhibidor. Por lo tanto,



el contenido en agua de la mezcla de la reacción fluctúa, preferentemente, entre un 3 % y un 10 %.

Una vez alcanzado el tiempo de reacción deseado, a la mezcla de la reacción se añade el inhibidor en una cantidad suficiente para reducir la velocidad de la reacción hasta el grado deseado. En el caso de los iones nitrito resulta ventajoso agregar no más de un 10 % (calculado como N_2O_3) en peso basado en el peso del ácido nítrico, mientras que en el caso de los iones fosfato se pueden añadir cantidades más grandes, por ejemplo hasta un 400 % (calculado como H_3PO_4) en peso basado en el peso del ácido nítrico. La adición de cantidades más pequeñas de fosfato, por ejemplo alrededor de un 10 % (calculado como H_3PO_4), disminuye la velocidad de la reacción a un grado mayor o menor - según la cantidad de inhibidor empleada -, mientras que unas cantidades mayores de fosfato, por ejemplo entre un 50 % y un 400 % (calculado como H_3PO_4) reducen la velocidad de la reacción hasta un grado tal que, una vez agregado el fosfato, la reacción se puede considerar como suspendida.

El procedimiento de la invención permite variar la velocidad de la nitración a cualquier punto del período de la reacción mediante la adición del in-

403653 - 5 -



150-3295

inhibidor en una cantidad y/o a una velocidad deseadas para disminuir la velocidad de la reacción o para acabar ésta, según se desea.

5 Disminuída la velocidad de la reacción, a la mezcla de la reacción se le puede agregar, si se desea, ácido nítrico concentrado, por ejemplo ácido nítrico fumante, y acelerar con éste nuevamente la velocidad de la reacción.

10 Con la presencia del inhibidor en la mezcla de reacción en una cantidad suficiente, no hay nitración ulterior o de muy poca importancia, incluso a la temperatura de destilación del ácido nítrico. El ácido nítrico se puede regenerar de manera económica, por ejemplo mediante destilación a presión reducida o bien
15 con empleo de evaporadores rápidos. Al usarse nitritos como fuentes de inhibidor, el producto de la destilación se puede separar en varias fracciones, pudiéndose se recuperar y emplear de nuevo las fracciones de ácido nítrico con un contenido alto y un contenido bajo
20 en inhibidor; el ácido con un bajo contenido en inhibidor se emplea, por ejemplo, para la nitración de ulterior material inicial mientras el ácido con un alto contenido en inhibidor se emplea para reducir la velocidad de la reacción. El número y la composición de



las fracciones varían con la naturaleza y la cantidad del inhibidor usado. Si el inhibidor es de fuente más volátil que el HNO_3 , por ejemplo, si es N_2O_3 , se destilan dos fracciones como mínimo: una fracción preliminar con un alto contenido en inhibidor y una fracción principal que consta esencialmente de ácido nítrico altamente concentrado. El residuo consta del ácido nítrico más diluido así como del producto de nitración. Si el inhibidor es de fuente menos volátil que el HNO_3 , por ejemplo, si es H_3PO_4 , es preferible destilar sólo una fracción que consta esencialmente de ácido nítrico altamente concentrado. En tal caso el residuo consta de ácido nítrico más diluido, de inhibidor y de productos nitrados. Si el producto de nitración es sólido y está presente en el residuo en forma de suspensión, se puede separarlo de la lejía madre mediante métodos mecánicos. La lejía madre se puede usar luego de nuevo, si necesario después de regenerarla y/o de agregarle un ulterior ácido.

El procedimiento de la invención es particularmente apropiado para la producción de productos nitrados que son sólidos e insolubles o poco solubles en la mezcla de la reacción; dicho procedimiento es particularmente aplicable en la nitración de antra-

403653

- 7 -



150-3295

quinona a 1-nitroantraquinona. En la producción de la 1-nitroantraquinona, a la mezcla de la reacción se le añade el inhibidor preferentemente después de que la reacción esté completada hasta un 50 % a un 97 %.

5 A continuación se describen, con referencia a los dibujos anejos, dos formas de operación particulares de la invención ilustrando procesos para la regeneración y el re-empelo tanto del ácido nítrico concentrado cuanto del inhibidor:

10 La Fig. 1 es un diagrama de fluido de un primer aparato, y

la Fig. 2 es un diagrama de fluido de un segundo aparato.

Con respecto a la Fig. 1 de los dibujos:

15 (a) es un dispositivo de reacción que puede ser, por ejemplo, una cascada de reacción o un tubo de reacción; (b) es un dispositivo de rectificación o de destilación y (c) es un dispositivo de separación que puede ser, por ejemplo, una centrifuga y/o un evaporador.

20 En el dispositivo de reacción (a) se introducen el material inicial, por ejemplo la antraquinona, y el ácido nítrico concentrado a través de los tubos (m) y (n), respectivamente. Después de un período de reacción pre-determinado - que se determina, por

403653

- 8 -



150-3295

ejemplo, por la duración y la velocidad con la cual los componentes de la reacción fluyen a través del dispositivo de reacción (a), cuando éste es un tubo de reacción o una cascada de reacción - se conduce la mezcla de la reacción vía (o) hasta el dispositivo de rectificación o de destilación (b). En un punto intermedio entre (a) y (b) se mezcla el inhibidor, por ejemplo el nitrito de sodio, con la mezcla de la reacción introducida a través de (p). Efectuada la mezcla, la velocidad de la reacción de nitración queda reducida. A continuación se pasa la mezcla que se compone de ácido nítrico concentrado, de producto final nitrado y de inhibidor, hasta el dispositivo (b). En dicho dispositivo (b) se destila la mezcla para obtener dos fracciones de ácido nítrico, la una con un contenido relativamente alto en inhibidor, la otra con un contenido relativamente bajo en inhibidor, así como una fracción de poso (residuo) que contiene el producto nitrado. La fracción de ácido nítrico con un bajo contenido en inhibidor se conduce vía (q) hasta (n) y desde allí se la introduce en el dispositivo de reacción (a) para nitrar con ella ulterior material inicial que se introduce a través de (m). La fracción de ácido nítrico con un alto contenido en inhibidor se pasa

403653

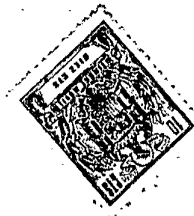
- 9 -



150-3295

vía (r) dentro de (p) y desde allí se la introduce
en la mezcla de reacción-nitración al fluír ésta
desde (a) hasta (b). La fracción de peso se la con-
duce vía (s) introduciéndola en el dispositivo (c),
5 donde el producto de nitración sólido, por ejemplo
la 1-nitroantraquinona, queda separado de los restos
del residuo mediante centrifuga; a continuación se
conduce el producto nitrado a través de (t), por ejem-
plo para ulterior purificación si ésta resulta nece-
10 saria, mientras que se conducen los restos del re-
siduo vía (u), por ejemplo, para ulterior rectifica-
ción.

Con respecto a la Figura 2 de los dibujos,
se introducen en el dispositivo de nitración (1) el
15 material inicial (a), por ejemplo la antraquinona, y
el ácido nítrico concentrado (b), dejándolos reac-
cionar allí. Una vez que el material inicial haya al-
canzado el grado de nitración deseado, se introduce
la mezcla de la reacción dentro de ácido fosfórico (k)
20 que se encuentra ya en 2. En 3 se destila de la mez-
cla el ácido nítrico concentrado (c), lo cual pro-
voca la cristalización del producto de nitración só-
lido (1-nitroantraquinona). Se separa el producto
cristalino (A) por filtración en 4, se lo lava en 5,



primero con ácido nítrico diluído (f), luego con agua caliente (g) y finalmente otra vez con agua caliente (h) con el fin de neutralizarlo, perdiéndose con ello una pequeña cantidad de ácido fosfórico. El filtrado de 5 4 es destilado en 6, desde donde se obtiene ácido nítrico concentrado (d) y ulterior producto cristalino. Dicho producto cristalino se filtra en 7 juntamente con (f), se lava en 8 con (g) y luego con agua caliente (i) y finalmente se lo neutraliza por lavado con agua 10 caliente en exceso (j). Se obtiene el producto (B). Luego se regeneran juntamente los filtrados en 9, con destilación simultánea del ácido nítrico diluído (f) después de lo cual permanece el ácido fosfórico concentrado (k). Este se recicla a 2, si necesario después 15 de enriquecerlo con ulterior ácido fosfórico (l). El ácido nítrico diluído (f) se recicla a 5. Los ácidos nítricos concentrados (c) y (b) se reciclan a 1, si necesario después de agregarles una cantidad suplementaria de ácido nítrico (e). En las destilaciones anteriormente 20 definidas se trabaja ventajosamente a presión reducida.

De acuerdo con este esquema de operación, la nitración se puede efectuar de modo completamente continuo o bien semi-contínuo o discontinuo.

403653

- 11 -

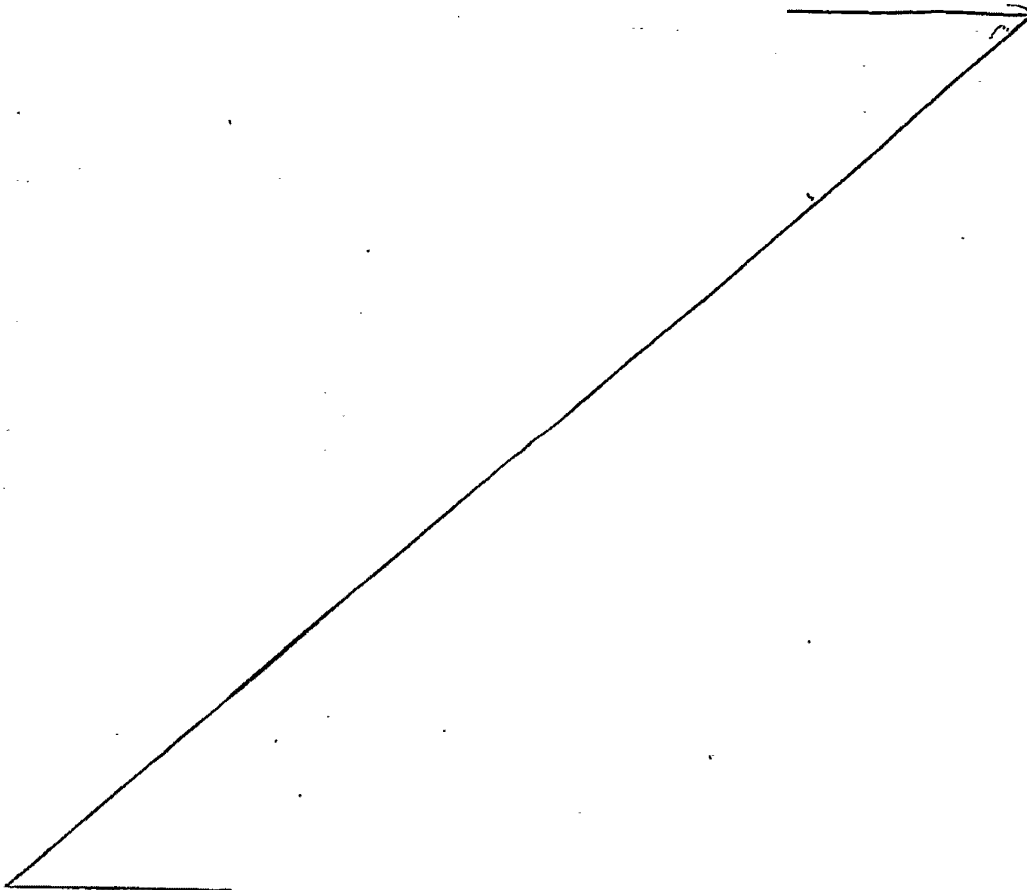


150-3295

Por ejemplo, se puede efectuar la nitración de modo discontinuo y la elaboración de la mezcla de nitración de modo continuo.

5 La 1-nitroantraquinona bruta, producida de acuerdo con la presente invención, o bien se puede elaborar ulteriormente para dar 1-nitroantraquina y productos laterales o bien se la puede emplear directamente, por ejemplo, en la reducción.

10 La invención queda ilustrada por los Ejemplos siguientes en los que las partes son partes en peso y los porcentos porcentos en peso; la temperatura se indica en grados centígrados.



EJEMPLO 1

Se añaden 50 partes de antraquinona molida a 600 partes de ácido nítrico al 98,3 % que contiene 0,32 % de N_2O_3 y la mezcla se enfría hasta -1° . Se
5 deja proseguir la reacción durante 8 minutos con agitación, tiempo, durante el cual la temperatura sube hasta $18,5^\circ$. A este punto se agrega, por gotas, durante 1 minuto, una solución de 6,5 partes de nitrito de sodio en 15 partes de agua. Dicha adición acaba la
10 reacción de nitración. La temperatura sube ulteriormente hasta 35° . Se mantiene la mezcla de la reacción a una temperatura entre 33 y 35° con un baño de aceite, y se efectúa la destilación a una presión descendiente desde 150 hasta 50 mm de Hg. Se obtienen las fracciones siguientes:

15 fracción de cabeza: 55 partes de ácido nítrico al 103,7 % que contiene un 4,4 % de N_2O_3 ;

fracción principal: 350 partes de ácido nítrico al 99 % que contiene un 0,04 % de N_2O_3 ;

20 fracción inferior : 35 partes de ácido nítrico al 97 % que contiene un 0,14 % de N_2O_3 ;

403653

- 13 -



150-3295

fracción de poso (residuo); después de la filtración de la mezcla de antraquinona sólida: 104 partes de una solución que se compone de 74,7 % de HNO_3 , 0,7 % de N_2O_3 , 17,5 % de H_2O y 7 % de una mezcla que
5 consta de una tercera parte de 1-nitroantraquinona, una tercera parte de antraquinona y una tercera parte de otros productos de nitración.

La mezcla de nitroantraquinona sólida se filtra del residuo; ésta consta de 50 partes de 1-nitroantraquinona con una pureza de un 90 %.
10

EJEMPLO 2

Con referencia a la figura 2 de los dibujos, en un matraz de reacción 1 se colocan 1200 partes de ácido nítrico al 98 % con un contenido de un 0,3 % de N_2O_3 (b) y se agregan 100 partes de antraquinona (a).
15 Se deja proseguir la nitración adiabáticamente durante 10 minutos a una temperatura que sube desde 0° hasta 21°. A continuación se vierte rápidamente, a temperatura ambiente, la mezcla de la reacción dentro de 1200 partes de ácido fosfórico al 95 % 2. Con esto se termina completamente la nitración causando una subida de la temperatura de hasta 10° aproximadamente. Se conduce la
20 mezcla a 3, donde se efectúa la destilación a una presión de 100 a 80 mm de Hg, a una temperatura interna

403653

- 14 -



150-3295

entre 40 y 65° y una temperatura de ebullición entre 29 y 48°. Se destilan 950 partes de ácido nítrico al 100 % (c) mientras que el producto de nitración se separa cristalizando.

5 Se filtra el producto cristalino en 4, a 65° aproximadamente, y se conduce el filtrado a 6. Se lavan los cristales en 5, primero con ácido nítrico ^{diluido} (f) (aprox. al 20-40%), luego con 100 a 150 partes de agua caliente (g) y finalmente con aprox. 500 partes de agua caliente (h) hasta que queden completamente neutrales.

10

De acuerdo con este proceso de operación se obtienen aprox. 120 partes del producto húmedo (A), que equivalen a aprox. 97 partes en estado seco. Según el análisis, el producto A consta de un 24 % de antraquinona, un 72 % de 1-nitroantraquinona, un 2 % de dinitroantraquinonas y 1 % de 2-nitroantraquinona.

15

El filtrado obtenido en 4 se destila en 6, a una presión de 60 mm de Hg, a una temperatura interna de 50° a 80° y a una temperatura de ebullición de 25° a 50°; se separan aprox. 150 partes del ácido nítrico al 98 % (d), mientras que el producto de nitración lateral (una mezcla de antraquinona, α -, β - y dinitroantraquinonas) se separa cristalizando. A dicha mezcla se le añade el agua de lavado (f) que contiene el ácido

20

405653

- 15 -



150-3295

nítrico y el ácido fosfórico, durante un período de
aprox. 5 minutos, lo cual ocasiona una precipitación
adicional. La etapa de separación se efectúa en 7 de
la misma manera que en 4. El residuo del filtro se
5 lava en 8, primero con el líquido de lavado (g), lue-
go con 50 partes de agua (i) y finalmente con aprox.
500 partes de agua (j) con fines de neutralización.
Se obtienen aproximadamente 90 partes del producto
húmedo (B) que equivalen a 17 partes de (B) en estado
10 seco. Según el análisis, el producto consta de un 28%
de antraquinona, un 26 % de 1-nitroantraquinona, un
35 % de 2-nitroantraquinona y un 8 % de dinitroantra-
quinona. Los productos del filtro 7 (8g) y (8i) se
combinan y se regeneran en 9, a una presión de 50 a
15 30 mm de Hg y una temperatura entre 70° y 130°.
Destilan unas 150 a 200 partes de ácido nítrico (f)
al 20-40% aproximadamente, permaneciendo 1125 partes
de ácido fosfórico al 95-97 % (k).

El ácido nítrico concentrado (c) y (d),
20 separado en el proceso por destilación, se enriquece
con ácido nítrico al 65 % aprox. (e) y se lo vuelve
nuevamente a (b). El ácido nítrico diluído (f) se lo
vuelve de 9 a 5. El ácido fosfórico (k) se enriquece,
si necesario, con ulterior ácido fosfórico (l) y se



lo vuelve a 2.

403653

El ácido fosfórico contenido en las aguas de lavado (h) y (j) se lo puede regenerar asimismo y emplear, por ejemplo, en (l).

5

N O T A

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 constar que el invento corresponde a unas solicitudes de patente, presentadas en Suiza, Nos: 8413/71 de 10 de junio de 1971, 14587/71 de 5 de octubre de 1971, y 15352/71 de 20 de octubre de 1971, 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 CONTROLADA DE COMPUESTOS ORGANICOS, caracterizándose por lo siguiente:

10

15

20

25

1ª.- Procedimiento para la nitración controlada de compuestos orgánicos, por medio de ácido nítrico concentrado, caracterizado porque después de iniciada la nitración y durante el transcurso de la misma, la velocidad de la reacción se disminuye mediante la adición de un inhibidor de la nitración, siendo dicho inhibidor una entidad con una basicidad mayor a la del ión NO_3^- y siendo estable bajo las condicio

MG



403653

nes de la reacción.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho inhibidor se elige de entre el ión fosfato y el ión nitrito.

5 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque se agrega el ión fosfato en forma de ácido fosfórico o en forma de un fosfato soluble.

10 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, o la reivindicación 3ª, caracterizado porque se agrega el ión fosfato en una cantidad de hasta un 400 %, calculado como H_3PO_4 , en peso basada en el peso del ácido nítrico concentrado.

15 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque se agrega el ión fosfato en una cantidad de un 50 % como mínimo, calculado como H_3PO_4 , en peso basada en el peso del ácido nítrico concentrado.

20 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque se agrega el ión nitrito en la forma de N_2O_3 ó en forma de un nitrito soluble.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, caracterizado porque el nitrito soluble es nitrito de sodio.

25 8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 2ª, 6ª ó 7ª, caracterizado porque se agrega el ión nitrito en una cantidad de hasta un 10 %, calculado como N_2O_3 , en peso basada en el peso del ácido nítrico concentrado.

ME



9ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se nitra antraquinona para obtener l-nitroantraqui nona.

5 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 9ª, caracterizado porque se agrega el inhibidor a la mezcla de la reacción después de que la nitración esté completada hasta un 50 % a un 97 %.

10 11ª.- Procedimiento según cualquiera de las Reivindicaciones precedentes, caracterizado porque una vez completada la nitración, a partir de la mezcla de la reacción se regenera el ácido nítrico concentrado.

15 12ª.- Procedimiento según la reivindicación 11ª, caracterizado porque siendo el inhibidor de fuente más volátil que el ácido nítrico, la mezcla de la reacción se destila para dar, como mínimo, dos fracciones, la primera fracción de ácido nítrico con un alto contenido en inhibidor y la segunda fracción que consta esencialmente de ácido nítrico concentrado.

20 13ª.- Procedimiento según la reivindicación 12ª, caracterizado porque se efectúa el proceso de nitración de modo continuo, reciclándose dicha segunda fracción para nitrar con ella ulterior material inicial.

25 14ª.- Procedimiento según la reivindicación 13ª, caracterizado porque se recicla dicha primera fracción para reducir con ella la velocidad de la reacción durante la nitración de dicho material ini-

mE

14 OCT. 1974

403653

cial ulterior.

5 15ª.- Procedimiento según la reivindicación 11ª, caracterizado porque siendo el inhibidor de fuente menos volátil que el ácido nítrico, se destila la mezcla de la reacción para obtener una fracción que consta esencialmente de ácido nítrico concentrado.

10 16ª.- Procedimiento según la reivindicación 15ª, caracterizado porque la fracción de ácido nítrico se recicla para nitrar con ella ulterior material inicial.

17ª.- Procedimiento para la nitración controlada de compuestos orgánicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.e ilustrado en los dibujos adjuntos.

15 -- -- Esta Memoria consta de 19 hojas escritas a máquina por una sola cara.

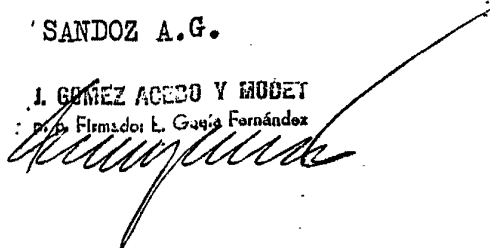
14 OCT. 1974

Madrid,

SANDOZ A.G.

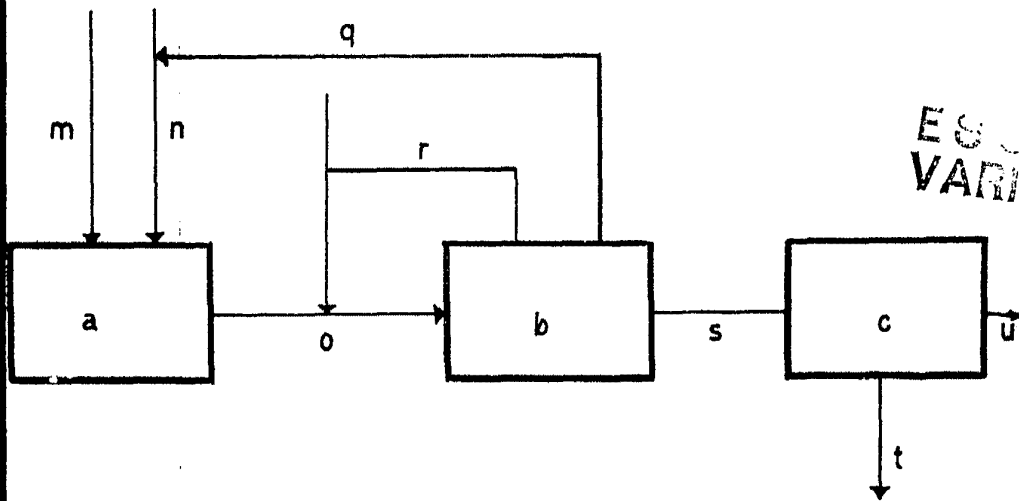
J. GÓMEZ ACEDO Y MOJER

Firmado: E. Gago Fernández



ME

403653



ES VARIABLE

FIG. 1

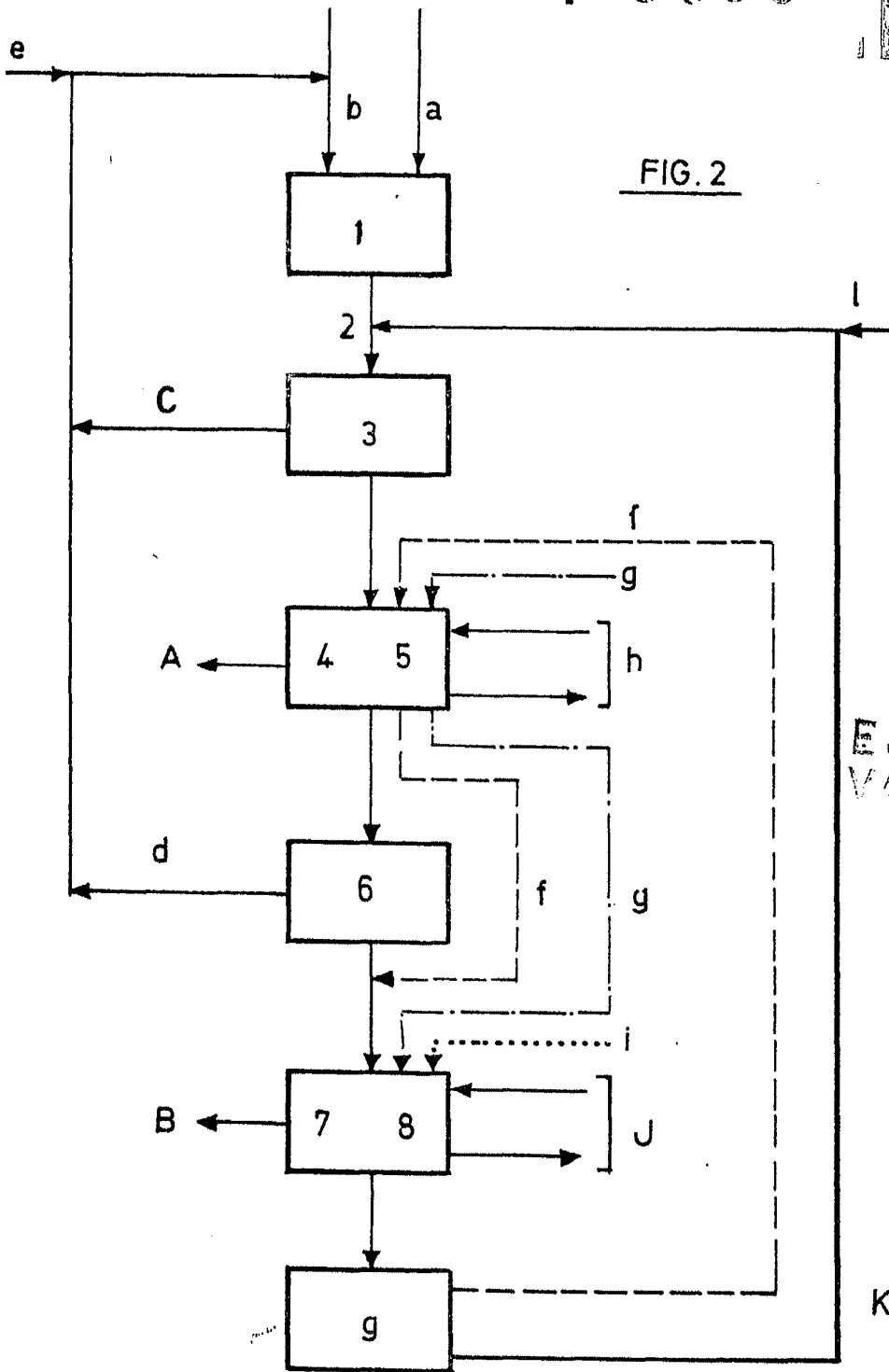
Madrid 14 OCT. 1974

J. GOMEZ ACEBO Y MOJER
p. p. Firmado: L. Goñiz Fernández

403653



FIG. 2



ESCUELA DE PATENTES

Madrid 14 OCT 1974

L. GARCÍA RASCO Y LABRADA
Firmador: L. García Fernández

ES