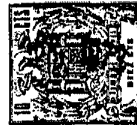


413654



PATENTE DE INVENCION

Le A 14 340-I-Sp.

IND. CIA. COFC

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ANTRAQUINONA.--

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.--

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de antraquinona a partir de naftaleno.

De la Patente norteamericana No. 2.938.913, es conocido un procedimiento para la producción de antraquinona, en el cual se oxida con aire naftaleno en la fase gaseo-

5.



- sa, se recoge el producto de reacción conteniendo naftoquinona, anhídrido de ácido ftálico y naftaleno no reaccionado, en un disolvente inmiscible con agua de un punto de ebullición superior a 230°C y se trata la solución obtenida con agua, siendo el anhídrido de ácido ftálico transformado en ácido ftálico y obteniéndose una solución acuosa de ácido ftálico y una solución de naftaleno y naftoquinona en el disolvente del punto de ebullición superior a 230°C. La solución conteniendo naftoquinona se hace reaccionar a una temperatura elevada con butadieno, procediendo la reacción de la naftoquinona con el butadieno formando tetrahidroantraquinona. Se extrae la solución de reacción con lejía sódica acuosa, obteniéndose una solución acuosa de una sal de la tetrahidroantraquinona. Por introducción de aire en la solución acuosa caliente de NaOH, se transforma la sal de la tetrahidroantraquinona en antraquinona que se cristaliza de la solución como un polvo fino y que se aísla por filtración como antraquinona en bruto.
- La antraquinona así obtenida es entonces secada y para su purificación es sometida a una sublimación. De la solución que queda después de la extracción con lejía sódica acuosa, se separa el naftaleno contenido en la misma y se lo devuelve a la reacción de formación de naftoquinona.
- Ese modo operativo, sin embargo, tiene las siguientes desventajas: Antes de la reacción de la naftoquinona con butadieno, el anhídrido de ácido ftálico ha de ser eliminado con agua caliente de la mezcla de reacción como solución acuosa diluida de ácido ftálico. A fin de poder extraer el anhídrido de ácido ftálico, se agrega un disolvente inerte de elevado punto de ebullición, p.ej. cloronaf-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

- 3 -
413652



- taleno. La etrahidroantraquinona obtenida de la subsiguiente reacci3n de naftoquinona con butadieno, debe ser extraida de la soluci3n de reacci3n con 3lcali acuoso diluido. La subsiguiente oxideshidrogenaci3n de la sal alcalina de la
5. tetrahidroantraquinona con aire procede en una soluci3n acuosa muy diluida, de modo que se necesitan grandes vol3menes de reacci3n. Debido a la insolubilidad de la antraquinona en el medio acuoso, la reacci3n con aire procede en una fase heterog3nea. Con 3sto llega a ser difi3cil la realizaci3n continua del procedimiento, en vista de que el polvo fino precipitado de antraquinona da origen a obstrucciones y a una fuerte espumaci3n de la soluci3n de oxidaci3n. Una subsiguiente separaci3n de la antraquinona de esta mezcla heterog3nea es t3cnicamente difi3cil e implica p3rdidas de 3lcali. La antraquinona finalmente obtenible de la soluci3n acuosa de 3lcali,
10. debe ser sometida previamente a un lavado y a un secamiento y debe ser purificada ulteriormente, por lo general mediante sublimaci3n. El 3cido ft3lico obtenido como producto secundario en la extracci3n con agua caliente, debe ser retransformado en anh3drido de 3cido ft3lico de una manera t3cnica y econ3micamente costosa por deshidrataci3n a temperaturas superiores a 200°C.
- 15.
- 20.

Todas esas etapas de procedimiento requieren un s3n-n3mero de recipientes de reacci3n y gravan a un grado elevado la econom3a del procedimiento.

25.

Ahora se ha encontrado que puede producirse antraquinona en forma econ3micamente ventajosa por oxidaci3n de naftaleno en la fase gaseosa formando naftoquinona y anh3drido de 3cido ft3lico y por reacci3n del producto de oxidaci3n con

30. butadieno, si se lleva a cabo la reacci3n con butadieno a una



- temperatura elevada en presencia de naftaleno, si de la mezcla de reacción consistente esencialmente en naftaleno, tetrahidroantraquinona y anhídrido de ácido ftálico, se separa el naftaleno, si se trata la mezcla restante consistente esencialmente en tetrahidroantraquinona y anhídrido de ácido ftálico, en presencia de anhídrido de ácido ftálico a una temperatura elevada con oxígeno molecular y si de la mezcla de reacción consistente esencialmente en antraquinona y anhídrido de ácido ftálico, se elimina el anhídrido de ácido ftálico.
- 5.
- 10.

- Puede trabajarse de tal manera que se lleva a cabo la reacción con butadieno en la fase líquida a temperaturas de 80 a 250°C en presencia de 20 a 90% en peso de naftaleno, que después de la separación del naftaleno de la mezcla de reacción, se trata la mezcla restante en presencia de 50 a 90% en peso de anhídrido de ácido ftálico en la fase líquida a temperaturas de 150 a 300°C con oxígeno y que de la mezcla de reacción consistente esencialmente en antraquinona y anhídrido de ácido ftálico, para obtener la antraquinona, se separa el anhídrido de ácido ftálico por destilación.
- 15.
- 20.

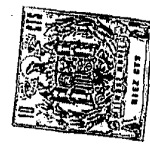
- La destilación para la separación del anhídrido de ácido ftálico, puede ser realizada a la presión normal, a una presión elevada o reducida. Se puede realizar la destilación en presencia de compuestos gaseosos, p.ej. en presencia de gases que constan esencialmente de nitrógeno y/o dióxido de carbono que como componentes ulteriores pueden contener oxígeno, vapor de agua y naftaleno. Pueden introducirse estos gases en el fondo de la columna de destilación, por ejemplo en un evaporador de circulación. La destilación
- 25.
- 30.



413652

5. en presencia de gases puede ser efectuada bajo presión, por ejemplo de 5 atmósferas. Puede retirarse del fondo de la columna una antraquinona en bruto líquida, pero también puede retirarse en la parte inferior de la columna como corriente lateral una corriente de gas que contiene antraquinona en forma de vapor y de la cual por enfriamiento puede separarse antraquinona líquida o sólida. De los gases que se presentan en la cabeza de la columna, puede separarse por enfriamiento anhídrido de ácido ftálico en forma líquida o sólida. Trabajándose en presencia de gases, pueden emplezarse mezclas de gases que contienen oxígeno. El contenido de oxígeno puede variar dentro de límites amplios. Es ventajoso emplear tales concentraciones de oxígeno que, en la realización del procedimiento, se evita estar dentro de los límites de explosión para los compuestos orgánicos. Puede llevarse a cabo la destilación en presencia de gases que contienen 1 a 10 % en mol de oxígeno, p.ej. 2 a 6% en mol de oxígeno.

20. La introducción de gases conteniendo oxígeno en el fondo de la columna para la separación por destilación de anhídrido de ácido ftálico, tiene la ventaja de que cantidades de tetrahidroantraquinona no reaccionada eventualmente presentes son transformadas en antraquinona. Una ventaja ulterior es un aumento del rendimiento en antraquinona. Evidentemente, pequeñas cantidades de compuestos de elevado punto de ebullición que se enriquecen en el fondo de la columna, son descompuestas por la presencia de oxígeno molecular a las temperaturas existentes en el fondo de la columna de p.ej. 300 a 350°C, en dióxido de carbono, anhídrido de ácido ftálico y antraquinona.

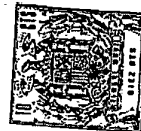


- La separación de antraquinona de la mezcla consistente esencialmente en anhídrido de ácido ftálico y antraquinona, puede ser efectuada por medidas distintas de la destilación. Puede enfriarse la mezcla de anhídrido de ácido ftálico y antraquinona hasta temperaturas encima de 130°C, a las cuales el anhídrido de ácido ftálico es líquido, pero a las cuales uno se queda debajo de la solubilidad de la antraquinona en el anhídrido de ácido ftálico líquido, de modo que se separa antraquinona sólida, que puede ser separada según procedimientos conocidos, p.ej. por centrifugación, filtración o decantación, y que puede ser purificada eventualmente por procedimientos ulteriores, tales como sublimación, destilación, extracción.
- La composición del producto de partida para la reacción con el butadieno puede variar dentro de límites amplios. La proporción de naftoquinona a anhídrido de ácido ftálico puede estar entre 5 : 1 y 1 : 5, p.ej. entre 2 : 1 y 1 : 2. El contenido de naftaleno puede ser de aproximadamente un 20% hasta aproximadamente un 90%, p.ej. de 30 a 70% en peso. Al producto de reacción consistente en naftaleno, naftoquinona y anhídrido de ácido ftálico, proveniente de la oxidación del naftaleno, puede agregarse adicionalmente naftaleno, p.ej. como producto de devolución de la separación de naftaleno, a fin de obtener el contenido deseado de naftaleno en el producto de partida para la reacción con butadieno.
- La reacción con butadieno puede ser llevada a cabo en la fase gaseosa o líquida o en fase mixta en que el butadieno está en estado disuelto y gaseoso. El butadieno puede ser empleado en forma pura o como mezcla con otros compuestos, por ejemplo como mezcla con butanos y/o butenos.
5. La separación de antraquinona de la mezcla consistente esencialmente en anhídrido de ácido ftálico y antraquinona, puede ser efectuada por medidas distintas de la destilación. Puede enfriarse la mezcla de anhídrido de ácido ftálico y antraquinona hasta temperaturas encima de 130°C, a las cuales el anhídrido de ácido ftálico es líquido, pero a las cuales uno se queda debajo de la solubilidad de la antraquinona en el anhídrido de ácido ftálico líquido, de modo que se separa antraquinona sólida, que puede ser separada según procedimientos conocidos, p.ej. por centrifugación, filtración o decantación, y que puede ser purificada eventualmente por procedimientos ulteriores, tales como sublimación, destilación, extracción.
10. La separación de antraquinona de la mezcla consistente esencialmente en anhídrido de ácido ftálico y antraquinona, puede ser efectuada por medidas distintas de la destilación. Puede enfriarse la mezcla de anhídrido de ácido ftálico y antraquinona hasta temperaturas encima de 130°C, a las cuales el anhídrido de ácido ftálico es líquido, pero a las cuales uno se queda debajo de la solubilidad de la antraquinona en el anhídrido de ácido ftálico líquido, de modo que se separa antraquinona sólida, que puede ser separada según procedimientos conocidos, p.ej. por centrifugación, filtración o decantación, y que puede ser purificada eventualmente por procedimientos ulteriores, tales como sublimación, destilación, extracción.
15. La composición del producto de partida para la reacción con el butadieno puede variar dentro de límites amplios. La proporción de naftoquinona a anhídrido de ácido ftálico puede estar entre 5 : 1 y 1 : 5, p.ej. entre 2 : 1 y 1 : 2. El contenido de naftaleno puede ser de aproximadamente un 20% hasta aproximadamente un 90%, p.ej. de 30 a 70% en peso. Al producto de reacción consistente en naftaleno, naftoquinona y anhídrido de ácido ftálico, proveniente de la oxidación del naftaleno, puede agregarse adicionalmente naftaleno, p.ej. como producto de devolución de la separación de naftaleno, a fin de obtener el contenido deseado de naftaleno en el producto de partida para la reacción con butadieno.
20. Al producto de reacción consistente en naftaleno, naftoquinona y anhídrido de ácido ftálico, proveniente de la oxidación del naftaleno, puede agregarse adicionalmente naftaleno, p.ej. como producto de devolución de la separación de naftaleno, a fin de obtener el contenido deseado de naftaleno en el producto de partida para la reacción con butadieno.
25. La reacción con butadieno puede ser llevada a cabo en la fase gaseosa o líquida o en fase mixta en que el butadieno está en estado disuelto y gaseoso. El butadieno puede ser empleado en forma pura o como mezcla con otros compuestos, por ejemplo como mezcla con butanos y/o butenos.
30. La reacción con butadieno puede ser llevada a cabo en la fase gaseosa o líquida o en fase mixta en que el butadieno está en estado disuelto y gaseoso. El butadieno puede ser empleado en forma pura o como mezcla con otros compuestos, por ejemplo como mezcla con butanos y/o butenos.

44-3652



- Por lo general, - calculado sobre naftoquinona aplicada - se aplican 1 a 5 moles de butadieno por mol de naftoquinona, p.ej. 1 a 2 moles o 1,0 a 1,2 moles de butadieno por mol de naftoquinona. Puede llevarse a cabo la reacción en forma
5. discontinua, p.ej. en recipientes de agitación, agregándose el butadieno a una temperatura elevada de aproximadamente 80 a 120°C a la mezcla líquida de naftaleno, naftoquinona y anhídrido de ácido ftálico. En el recipiente de agitación puede tenerse presente una fase líquida de naftaleno, anhídrido de ácido ftálico y naftoquinona, en la cual el butadieno está disuelto total o parcialmente. Encima de la fase líquida puede encontrarse una fase gaseosa que consta esencialmente de butadieno. La presión de la mezcla de reacción puede variar, según la temperatura, las concentraciones y
10. el exceso de butadieno, dentro de ciertos límites, p.ej. entre 1 y 30 atmósferas. La reacción con el butadieno puede ser llevada a cabo isotérmicamente, proveyéndose una buena derivación del calor de reacción, p.ej. por agua de refrigeración. Sin embargo, puede realizarse la reacción también
15. adiabáticamente o en forma parcialmente adiabática, en cuyo caso el producto de reacción, debido al calor de reacción no derivado o tan solo parcialmente derivado, se calienta a una temperatura superior a aquella en el comienzo de la reacción. Por ejemplo, la temperatura inicial puede ser de
20. 80 a 100°C y la temperatura máxima que se ajusta debido al modo operativo adiabático o parcialmente adiabático, puede ser de hasta aproximadamente 250°C. Una vez terminada la
25. reacción, el producto de reacción puede ser llevado por enfriamiento o calentamiento a una temperatura final deseada para la elaboración ulterior, p.ej. a una temperatura de 150
- 30.



a 200°C. El butadieno no reaccionado puede ser separado por aflojamiento de la presión y puede ser empleado nuevamente para reacciones ulteriores.

5. Puede llevarse a cabo la reacción de la naftoquinona con butadieno en forma continua, p.ej. en una cascada de recipientes de agitación o en un tubo reactor. También aquí puede trabajarse en forma isotérmica, adiabática o parcialmente adiabática. En el modo operativo adiabático o parcialmente adiabático, por ajuste del contenido de anhídrido de ácido ftálico y de naftaleno que no participan en la reacción,
10. puede lograrse un aumento de la temperatura en el tiempo desde el comienzo hasta el final de la reacción en un desarrollo bien determinado, p.ej. un aumento de la temperatura de aproximadamente 80 a 100°C hasta aproximadamente 130 a 250°C
15. o hasta 150 a 200°C. Los tiempos de retención para la reacción con butadieno pueden variar dentro de límites amplios según la temperatura de reacción. Pueden estar entre 1 y 200 minutos, p.ej. entre 30 y 90 minutos. En la reacción con butadieno puede lograrse una transformación prácticamente completa de la naftoquinona a formar tetrahidroantraquinona.
20. Puede realizarse la reacción con butadieno de tal manera que se hace pasar, en estado gaseoso, butadieno o un gas de circulación conteniendo butadieno, por la mezcla líquida consistente en naftaleno, naftoquinona y anhídrido de ácido ftálico. Puede realizarse esta reacción bajo presión,
25. p.ej. de 3 a 5 atmósferas y, después de la separación de la fase gaseosa por enfriamiento bajo presión, puede obtenerse una mezcla líquida conteniendo butadieno que puede ser devuelta a la reacción con la naftoquinona. En el caso dado,
30. el butadieno consumido en la reacción puede ser compensado

413652



por adición de butadieno nuevo a la circulación.

5. Después de la separación del butadieno no reaccionado, de la mezcla de reacción consistente esencialmente en naftaleno, tetrahidroantraquinona y anhídrido de ácido ftálico, puede separarse el naftaleno en forma conocida. La separación del naftaleno es efectuada preferiblemente por destilación fraccionada, obteniéndose el naftaleno como producto de cabeza y el anhídrido de ácido ftálico y la tetrahidroantraquinona como producto de fondo. La destilación puede ser efectuada a una presión reducida, p.ej. de 50 a 200 mm Hg. Es ventajoso elegir la presión de tal modo que se obtienen el producto de cabeza naftaleno y el producto de fondo que consta esencialmente de anhídrido de ácido ftálico y de tetrahidroantraquinona, en forma líquida. El naftaleno obtenido como producto de cabeza puede ser devuelto a la reacción con oxígeno molecular a formar naftoquinona y anhídrido de ácido ftálico. También puede devolverse una corriente parcial del producto de cabeza de la destilación como diluyente a la reacción de la naftoquinona con butadieno.
- 10.
- 15.
- 20.

- La reacción de la mezcla de anhídrido de ácido ftálico y tetrahidroantraquinona con oxígeno molecular, es llevada a cabo en presencia de anhídrido de ácido ftálico líquido a temperaturas entre 150 y 300°C, preferiblemente entre 180 y 250°C. El oxígeno puede ser aplicado en forma pura o en mezcla con compuestos inertes, p.ej. con nitrógeno, por ejemplo en forma de aire. Puede trabajarse con mezclas de nitrógeno y oxígeno, que tienen un contenido de oxígeno de 1 a 20% en volumen. La reacción de la tetrahidroantraquinona con oxígeno puede ser ilustrada por la ecuación: tetrahi-
- 25.
- 30.



droquinona + O₂ —————> antraquinona + 2H₂O. La reacción de la mezcla de tetrahydroantraquinona/anhidrido de ácido ftálico con oxígeno molecular puede ser llevada a cabo en presencia de 50 a 90%, p.ej. de 70 a 80% en peso de anhidrido de ácido ftálico como diluyente.

5.

Puede efectuarse el tratamiento de la tetrahydroantraquinona con oxígeno, por ejemplo, de la siguiente manera:

10.

La mezcla de reacción obtenida después de la separación del naftaleno, la cual consta de tetrahydroquinona y de anhidrido de ácido ftálico, es diluida eventualmente con anhidrido de ácido ftálico ulterior, de modo que se obtiene una solución al 10-50% de la tetrahydroantraquinona en anhidrido de ácido ftálico. Esta solución es oxidada con aire u oxígeno molecular o gases que lo contienen, a una temperatura elevada.

15.

La antraquinona formada queda disuelta homogéneamente en el anhidrido de ácido ftálico, de modo que no existe ningún peligro de obstrucciones. El aire o el gas conteniendo oxígeno puede ser introducido de distinta manera en la mezcla de reacción líquida, p.ej. mediante toberas, medios de cohesión o agitadores introductores de gas.

20.

Después del enfriamiento del gas de escape, el anhidrido de ácido ftálico arrastrado conforme a la respectiva presión de vapor puede ser obtenido por enfriamiento parcial en estado líquido o sólido libre de agua de reacción. De la mezcla de reacción líquida

25.

que consta esencialmente de antraquinona y anhidrido de ácido ftálico, puede separarse por destilación el anhidrido de ácido ftálico. Entonces puede obtenerse la antraquinona en forma pura por destilación ulterior en vacío.

30.

En una forma de realización técnica del procedimiento de acuerdo con la invención, la mezcla de anhidrido de



- ácido ftálico y tetrahydroantraquinona, después de la separación del naftaleno, - eventualmente después de la adición de anhídrido de ácido ftálico como diluyente - es introducida
5. introduce el oxígeno molecular, p.ej. en forma de aire, por la cabeza de la columna de alambique se retira una corriente de gas que consta esencialmente de nitrógeno, oxígeno no reaccionado y vapor de agua formado en la reacción y que
10. contiene anhídrido de ácido ftálico gaseoso según la presión de vapor del anhídrido de ácido ftálico a la temperatura de reacción. Esta corriente de gas puede ser enfriada, p.ej. hasta 130 a 150°C para separar ampliamente el anhídrido de ácido ftálico contenido en la corriente de gas y, es decir, en forma líquida. Entonces la corriente de gas que queda,
15. puede ser enfriada ulteriormente. Puede ser ventajoso separar de la corriente de gas primero anhídrido de ácido ftálico ulterior, enfriándosela, hasta la proximidad del punto de condensación del vapor de agua, p.ej. hasta 60 a 70°C. El anhídrido de ácido ftálico así separado, después de su fusión,
20. en un punto apropiado puede ser devuelto al procedimiento. El gas restante que consta esencialmente de nitrógeno, oxígeno y vapor de agua, puede ser descargado como gas de escape. En el fondo de la columna de alambique puede retirarse una solución de antraquinona, formada en la oxidación de tetrahydroantraquinona, en anhídrido de ácido ftálico
25. líquido y se la puede desdoblar, en una subsiguiente columna de destilación, en anhídrido de ácido ftálico como producto de cabeza, y antraquinona como producto de fondo. Del anhídrido de ácido ftálico obtenido en la condensación
30. de la corriente de gas o del producto de cabeza de la columna

para la separación de anhídrido de ácido ftálico y antraquinona, puede sacarse anhídrido de ácido ftálico en una cantidad que corresponde a la cantidad de anhídrido de ácido ftálico formada en la transformación de naftaleno en anhídrido de ácido ftálico y naftoquinona. Del anhídrido de ácido ftálico obtenido en la condensación de la corriente de gas o del producto de cabeza de la columna para la separación de anhídrido de ácido ftálico y antraquinona, una corriente parcial puede ser introducida en la columna de alambique como diluyente para la transformación de tetrahidroantraquinona en antraquinona.

El calor de reacción relativamente grande que se produce en la transformación de tetrahidroantraquinona en antraquinona, puede ser derivado de diferente manera. Una parte del calor de reacción puede ser derivada de modo que se calienta la corriente de aire en la columna de alambique. Una derivación ulterior de calor de reacción es factible por la medida de suministrarse a la columna de alambique la mezcla de anhídrido de ácido ftálico/tetrahidroantraquinona y el anhídrido de ácido ftálico de devolución a una temperatura más baja que la temperatura de reacción. Finalmente puede derivarse calor de reacción por la evaporación de anhídrido de ácido ftálico en la corriente de gas. El calor de reacción aquí derivado depende de la cantidad de anhídrido de ácido ftálico que es arrastrada con la corriente de gas y que es obtenida más tarde por condensación. Esta cantidad puede ser variada fácilmente dentro de un margen amplio por ajuste de la temperatura en la columna de alambique entre los límites de 150 y 300°C. Una posibilidad ulterior de ejercer influencia sobre la derivación del calor de reacción, la ofrece la

413652



5. regulación de la corriente de aire introducida en el fondo de la columna de alambique. La reacción de oxígeno en el paso del aire por la columna de alambique puede variar dentro de límites amplios, puede ser p.ej. de 10 a 90%. Por las medidas descriptas en la realización técnica del procedimiento, es posible en forma sencilla derivar el calor de reacción producido.
10. Puede efectuarse la separación del naftaleno de la mezcla consistente esencialmente en naftaleno, tetrahydroantraquinona y anhídrido de ácido ftálico, también en presencia de gases. Estos gases pueden ser introducidos, en distintos puntos, en una columna de destilación para la separación del naftaleno. Puedan introducirse los gases en el fondo de la columna de destilación, p.ej. en el evaporador de circulación. En la destilación en presencia de gases puede trabajarse a la presión normal o a una presión elevada, p.ej. de 2 a 10, preferiblemente de 3 a 7 atmósferas. La mezcla de reacción consistente esencialmente en naftaleno, tetrahydroantraquinona y anhídrido de ácido ftálico, antes de someterla a la destilación, puede ser liberada de butadieno disuelto en exceso por calentamiento y/o aflojamiento de presión. Los gases que se introducen en la columna de destilación, pueden constar de nitrógeno y/o dióxido de carbono como componentes principales, como componentes ulteriores pueden contener oxígeno, vapor de agua y naftaleno gaseoso.
15. En el fondo de la columna puede retirarse una mezcla consistente esencialmente en anhídrido de ácido ftálico y tetrahydroantraquinona. Introduciéndose en la columna de destilación gases conteniendo oxígeno, en el fondo de la columna y en
20. la misma columna puede proceder una transformación parcial o
- 25.
- 30.



- total de la tetrahydroantraquinona en antraquinona. En este caso puede retirarse en el fondo de la columna una mezcla consistente esencialmente en anhídrido de ácido ftálico, tetrahydroantraquinona y antraquinona. La temperatura de fondo de la columna puede ser de 180 a 250°C, p.ej. de 210 a 230°C. En la cabeza de la columna se retira una corriente de gas que puede constar de nitrógeno, dióxido de carbono, oxígeno y vapor de agua y que contiene naftaleno gaseoso. Puede enfriarse esta corriente de gas parcial o totalmente y lograrse una condensación parcial del naftaleno. El naftaleno condensado puede ser entregado como reflujo a la columna de destilación. También puede agregarse una parte de este naftaleno líquido en diferentes puntos del procedimiento total. Gas conteniendo naftaleno que se presenta en la cabeza de la columna de destilación y del cual eventualmente fué eliminada una parte del naftaleno por condensación, puede ser devuelto a la oxidación del naftaleno o naftoquinona. En el empleo de gases que contienen oxígeno que son introducidos en la columna de naftaleno, por la transformación de la tetrahydroantraquinona con oxígeno en antraquinona y agua, se produce calor de reacción que puede ser aprovechado para la evaporación del producto líquido de partida. En el empleo de gases conteniendo oxígeno, el contenido de oxígeno en el gas puede variar dentro de límites amplios. Es ventajoso elegir tales concentraciones de oxígeno que uno se encuentra fuera del margen de explosión para los compuestos orgánicos. Puede trabajarse con un contenido de oxígeno de 1 a 10%, p.ej. de 2 a 6% en moles de oxígeno.
- Trabajándose en presencia de gases conteniendo oxígeno, el producto de fondo de la columna de naftaleno con
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

413652



- ta esencialmente de anhídrido de ácido ftálico, antraquinona y eventualmente tetrahidroantraquinona. En una etapa ulterior, p.ej. en una columna de alambique, por tratamiento a una temperatura elevada con oxígeno molecular, puede lograrse una transformación ulterior, respectivamente total, de la tetrahidroantraquinona en antraquinona. Por el producto de fondo consistente esencialmente en anhídrido de ácido ftálico, antraquinona y tetrahidroantraquinona, pueden hacerse pasar a presión normal o a una presión elevada gases conteniendo oxígeno y puede trabajarse p.ej. bajo una presión de 2 a 10, preferiblemente de 3 a 7 atmósferas. El gas puede contener, como componentes principales, nitrógeno y/o dióxido de carbono, y tener un contenido de oxígeno de 1 a 20% en moles, p.ej. de 2 a 10% o de 3 a 6% en moles de oxígeno. Además, el gas puede contener otros compuestos, tales como vapor de agua, naftaleno gaseoso y anhídrido de ácido ftálico gaseoso.
- Puede trabajarse de tal manera que la columna de naftaleno y la columna de alambique una detrás de otra o una encima de otra, que en la columna de alambique se introducen desde abajo gases conteniendo oxígeno y los gases que sales de la cabeza de la columna de alambique, se introducen directamente en el fondo de la columna de naftaleno. En esta forma de realización, puede lograrse que en la cabeza de la columna de naftaleno se saca una corriente de gas que contiene naftaleno y es ampliamente exenta de anhídrido de ácido ftálico, y que en el fondo de la columna de alambique se retira una mezcla líquida que consta esencialmente de antraquinona y anhídrido de ácido ftálico. Puede ser ventajoso introducir en la columna de alambique y/o en la columna de
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



nataleno anhídrido de ácido ftálico como diluyente adicional. Aquí puede emplearse un anhídrido de ácido ftálico que se obtiene en la separación de anhídrido de ácido ftálico y antraquinona, p.ej. como producto de cabeza de una columna para la separación de anhídrido de ácido ftálico y antraquinona.

5. Este anhídrido de ácido ftálico puede contener productos, tales como tetrahidroantraquinona, antraquinona, naftaleno.

Del procedimiento total puede retirarse anhídrido de ácido ftálico en una cantidad como la obtenida en la oxidación de naftaleno a naftoquinona como producto de reacción en naftoquinona, en diversos puntos del procedimiento. Este anhídrido de ácido ftálico - si es necesario - puede ser purificado en forma conocida por procedimientos de purificación ulteriores, tales como la destilación. Puede trabajarse también de tal modo, p.ej. por condensación parcial de una corriente de gases conteniendo anhídrido de ácido ftálico, que se presenta anhídrido de ácido ftálico líquido puro y que se lo obtiene como producto final.

10.

15.

La oxidación del naftaleno formando una mezcla de naftoquinona y anhídrido de ácido ftálico, puede ser efectuada en la fase gaseosa a temperaturas de 200 a 600°C, preferiblemente de 300 a 500°C en presencia de gases conteniendo oxígeno. Puede trabajarse aquí a la presión normal o a una presión elevada, p.ej. de 2 a 10, preferiblemente de 3 a 7 atmósferas. De la corriente de gases que sale del reactor, puede separarse una mezcla líquida consistente esencialmente en naftaleno, naftoquinona y anhídrido de ácido ftálico, además, una fase gaseosa que puede constar de nitrógeno, dióxido de carbono, vapor de agua, oxígeno y naftaleno gaseoso. Trabajándose bajo presión, p.ej. a 6 atmósferas, puede lograrse

20.

25.

30.

- 413652



- que con el enfriamiento del producto de reacción gaseoso hasta temperaturas encima del punto de fusión de naftaleno (80°C), p.ej. con el enfriamiento hasta 100°C, la cantidad principal de naftaleno se condensa y el gas restante contiene tan solo cantidades relativamente pequeñas de naftaleno. Este gas puede ser devuelto a la reacción, siendo necesario agregar el oxígeno requerido para la reacción del naftaleno a naftoquinona y anhídrido de ácido ftálico, en forma de oxígeno o de mezclas de oxígeno y nitrógeno, p.ej. aire. En esta devolución, los productos secundarios vapor de agua y dióxido de carbono formados en la reacción se enriquecerán, de modo que deben tomarse medidas para eliminar estos compuestos a medida que se forman. En el caso de emplearse aire, como material de partida conteniendo oxígeno, además, del gas de circulación ha de sacarse nitrógeno conforme a la cantidad introducida. Ahora se puede trabajar de tal manera que del gas de circulación antes de su entrada en la reacción, se saca una corriente parcial, y puede renunciarse a una recuperación de los compuestos orgánicos contenidos en esta corriente parcial, particularmente del naftaleno, y puede quemarse este gas de escape a aire puro de escape. Sin embargo, según procedimientos conocidos, p.ej. por enfriamiento del gas de circulación, puede separarse total o parcialmente el naftaleno contenido en el mismo, y devolvérselo eventualmente a la reacción. En el caso de emplearse oxígeno como agente de oxidación, puede obtenerse un gas de circulación consistente esencialmente en dióxido de carbono, vapor de agua, oxígeno y naftaleno, y enfriarse la corriente que se saca del gas de circulación para la eliminación de los productos de reacción CO₂ y vapor de agua, al objeto de la obtención del
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



naftaleno contenido en la misma.

- Trabajándose en presencia de gases en la columna de naftaleno y eventualmente en la columna de antraquinona, puede hacerse pasar un gas de circulación conteniendo oxígeno total o parcialmente por las columnas de destilación y devolvérselo recién entonces a la reacción del naftaleno a naftoquinona/anhidrido de ácido ftálico. Puede emplearse el oxígeno contenido en el gas de circulación para la reacción de tetrahydroantraquinona a antraquinona en la columna de naftaleno y en la columna de alambique. Pueden efectuarse la reacción del naftaleno a anhidrido de ácido ftálico/naftoquinona y las destilaciones en presencia de gases y eventualmente hacerse operar la columna de alambique a aproximadamente la misma presión y devolverse los gases que salen de las columnas de destilación y eventualmente de la columna de alambique, a la reacción del naftaleno, en lo que tan solo ha de compensarse la pérdida de presión ocurrida en las diversas partes de la planta, p.ej. mediante una máquina soplante de gas de circulación. Los productos secundarios formados en la reacción de tetrahydroantraquinona a antraquinona, particularmente el agua de reacción, pueden ser eliminados conjuntamente con los productos de reacción formados en la primera etapa - dióxido de carbono y agua - en una corriente común de escape.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
25. En una forma de realización técnica ulterior del procedimiento, se trabaja conforme al esquema de la Figura 2 de los dibujos acompañados. Por vía del conducto 11, una mezcla de gases consistente esencialmente en nitrógeno, oxígeno, vapor de agua, dióxido de carbono y naftaleno, se hace pasar bajo presión a una temperatura elevada por un reactor
- 30.

413652



- 1, en el cual en tubos reactores paralelos se encuentra un catalizador conteniendo vanadio. Condiciones de trabajo apropiadas son: 5 a 7 atmósferas, 250 a 400°C, tubos reactores de 2 a 6 m de longitud y de 25 a 50 mm de diámetro interior. El producto gaseoso de reacción es sacado por vía del conductor 12, enfriado en el refrigerador 2 y entregado por vía del conducto 13 a un separador 3. Aquí ocurre una separación en una fase líquida y una fase gaseosa. La fase líquida es sacada del separador 3 por vía de un conducto 14 y en parte es devuelta mediante una bomba por vía de un conducto 15 al separador, de modo que el gas entrante por el conducto 13 es lavado con el producto líquido. El nuevo naftaleno requerido para la reacción es entregado al separador 3 por vía de un conducto 19. Por vía de un conducto 16 se retira un producto consistente esencialmente en naftaleno, naftoquinona y anhídrido de ácido ftálico, y se lo entrega conjuntamente con butadieno suministrado por un conducto 17, a un reactor 4 por vía de un conducto 18, en cuyo reactor es efectuada la transformación del butadieno en fase líquida bajo presión a temperaturas de 100 a 200°C en tetrahidroantraquinona.
5. Del producto de reacción que sale del reactor 4, butadieno eventualmente en exceso puede ser eliminado por aflojamiento de la presión. Un producto líquido consistente esencialmente en tetrahidroantraquinona, naftaleno y anhídrido de ácido ftálico, es conducido por un conducto 20 a una columna de destilación 5. Del fondo de la columna 5 se retira una mezcla consistente esencialmente en anhídrido de ácido ftálico, tetrahidroantraquinona y antraquinona, y se la entrega por vía de un conducto 21 a la columna de alambique 6. En el fondo de esta columna 6 se retira una mezcla líquida que consta esencialmente de antraquinona y anhídrido de ácido ftálico, y se la
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- hace pasar por un conducto 22 a la columna de destilación 7. Del separador 3 se retira la fase gaseosa por vía de un conducto 23 y se la entrega por vía de los conductos 24, 25, 26 y 27 a la columna de destilación 5, a la columna de alambique 6 y a la columna de destilación 7. En la cabeza de la columna 7 por vía de un conducto 28 se retira un gas que consta esencialmente de nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono, agua y anhídrido de ácido ftálico. Esta corriente de gas es enfriada, p.ej. hasta 135°C. Con ésto, la mayor parte del anhídrido de ácido ftálico contenido en esta corriente de gas, es obtenida en estado líquido en el separador 9. El anhídrido de ácido ftálico líquido es retirado del separador 9 por vía de un conducto 29. Una parte del mismo es descargada por vía de un conducto 30, otra parte es devuelta como reflujo por vía de un conducto 31 a la columna 7 y el resto es entregado por vía de un conducto 32 a la cabeza de la columna de alambique 6 se retira una corriente de gases consistente esencialmente en nitrógeno, oxígeno, vapor de agua, dióxido de carbono y anhídrido de ácido ftálico y se la devuelve por vía de un conducto 34 a la columna de destilación 5. En la cabeza de la columna 5 por vía de un conducto 35 se retira una corriente de gases que consta esencialmente de nitrógeno, oxígeno, vapor de agua, dióxido de carbono y naftaleno. Esta corriente de gases es enfriada, de modo que una parte del naftaleno contenido en esta corriente de gases se separa por condensación como naftaleno líquido en el separador 8. Este naftaleno líquido es devuelto por vía de un conducto 36 como reflujo a la columna 5. El gas formado en el separador 8 es retirado por vía de un conducto 37 y una corriente parcial es descargada por vía de un conducto 38 como gas de esca-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

413652



- pe. Este gas de escape puede ser enfriado, p.ej. hasta 20 a 50°C, de modo que la cantidad principal del naftaleno contenido en esta corriente se separa por condensación y puede ser recuperada. Después de la separación de naftaleno, un
5. gas de escape consistente esencialmente en nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono y vapor de agua, puede ser sacado de la circulación. Después de sacarse la corriente de gas de escape 38, la corriente restante se reúne por vía de un conducto 39 con la corriente de gases retirada del separador 9
10. por vía del conducto 33 y consistente esencialmente en nitrógeno, oxígeno, vapor de agua y dióxido de carbono y conteniendo pequeñas cantidades de anhídrido de ácido ftálico, haciéndose pasar la corriente conjunta por vía de un conducto 40 a un compresor K, en el cual la misma es comprimida de p.ej. 5
15. a 6 atmósferas. El gas, después de su compresión, se hace pasar por vía de los conductos 41 y 11 al reactor 1. Nuevo oxígeno en forma de aire es agregado por vía del conducto 10. Temperaturas apropiadas para las columnas de destilación son: para la columna de destilación 5 como temperatura de fondo
20. 220°C y como temperatura de cabeza aproximadamente 140°C; para la columna 7 como temperatura de fondo 320° y como temperatura de cabeza aproximadamente 220°C. La columna de alambique 6 puede hacerse operar p.ej. a 220°C. Por vía de un conducto 42, en la parte inferior de la columna de destilación 7 se
25. retira una corriente de gas que contiene antraquinona gaseosa. De esta corriente de gas puede recogerse por enfriamiento antraquinona líquida o sólida. Después de la separación de la antraquinona, el gas restante puede ser introducido en la corriente del conducto 28.
30. En una realización técnica ulterior del procedimiento,



En una realización técnica ulterior del procedimiento, se trabaja conforme al esquema de la Figura 3. Por vía del conducto 9, una mezcla de gases que consta esencialmente de nitrógeno, oxígeno, vapor de agua, dióxido de carbono y naftaleno, se hace pasar bajo presión a una temperatura elevada por un reactor 1, en el cual en tubos reactores paralelos se encuentra un catalizador conteniendo vanadio. Condiciones de trabajo apropiadas son, p.ej.: 5 a 7 atmósferas, 250 a 400°C, concentraciones de partida de 1 a 5% en moles de naftaleno, de 5 a 18% en moles de agua y de 1 a 10% en moles de dióxido de carbono. Tubos reactores apropiados son tales de 2 a 6 m de longitud y de 25 a 50 mm de diámetro interior. Por vía del conducto 10 se retira un producto de reacción gaseoso que consta esencialmente de nitrógeno, oxígeno, vapor de agua, dióxido de carbono, naftaleno, naftoquinona y anhídrido de ácido ftálico. Esta corriente de gases es enfriada hasta temperaturas debajo del punto de rocío del gas, pero encima del punto de fusión del condensado formado, p.ej. hasta 90 a 110°C y en un separador 2 en una fase líquida y una fase gaseosa. Nuevo naftaleno es entregado por vía del conducto 11 al separador. Por vía del conducto 12 se retira del separador un producto líquido que consta esencialmente de naftaleno, naftoquinona y anhídrido de ácido ftálico, y después de la adición de butadieno por vía del conducto 13, es suministrado por el conducto 14 a un tubo de tiempo de retención 4, en el cual procede la reacción de la naftoquinona con butadieno formando tetrahydroantraquinona. Un producto de reacción líquido consistente esencialmente en naftaleno, tetrahydroantraquinona y anhídrido de ácido ftálico, es suministrado por vía del

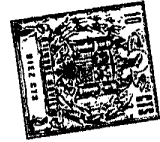


5. conducto 15 a la columna de destilación 5. En el fondo de la columna 5 se retira un producto de reacción líquido que consta esencialmente de anhídrido de ácido ftálico, tetrahidroantraquinona y eventualmente antraquinona, y se lo hace pasar por vía del conducto 18 a la columna de alambique 6.
10. En el fondo de la columna de alambique 6 se retira una mezcla líquida consistente esencialmente en anhídrido de ácido ftálico y antraquinona y se la entrega por vía del conducto 19 a la columna de destilación 7. Desde el separador 2, la fase gaseosa es llevada mediante el compresor 3 a una presión que es mayor que aquél de la pérdida de presión de los gases en las diversas columnas de destilación y en la columna de alambique. Por ejemplo, la fase gaseosa que se presenta bajo una presión de 5 atmósferas, es comprimida hasta una presión
15. de 7 atmósferas. El gas comprimido es retirado por vía del conducto 20 y es introducido en distintos puntos de la planta. Por vía del conducto 21, una parte de la fase gaseosa es introducida en el fondo de la columna de destilación 5, por vía del conducto 22 una parte del gas es introducida en el
20. fondo de la columna de alambique 6, por vía del conducto 23 una parte es introducida en el fondo de la columna de destilación 7, por vía del conducto 24 una parte de la corriente de gas es reunida con una corriente de gas que es retirada de la parte inferior de la columna de destilación 7 por vía
25. del conducto 25. Esta corriente de gas está saturada de antraquinona, p.ej. a una presión de 5 a 7 atmósferas y a una temperatura de 300 a 330°C. Por mezclamiento con la corriente de gas de una temperatura de p.ej. 120 a 140°C, la corriente de gas 25 es enfriada hasta una temperatura de p.ej. 180 a
30. 220°C. A esta temperatura, la mayor parte de la antraquinona

- faseosa contenida en la corriente de gas 25 es separada en forma de antraquinona sólida y es aislada de la fase gaseosa en un ciclón 8. Por vía del conducto 33, la atraquinona pura sólida puede ser sacada del ciclón. La fase gaseosa es
5. retirada del ciclón por vía del conducto 27. La corriente de gas que se presenta en la cabeza de la columna 7 y que es retirada por vía del conducto 28, es reunida con la corriente de gas 27 y por vía del conducto 30 es reunida con la corriente de gas 31 de la columna de alambique 6 y por vía del conducto 32 es entregada a la columna de naftaleno 5. De la corriente de gas 28 se separa por condensación parcial anhídrido de ácido ftálico líquido y se lo retira por vía del conducto 29. En la cabeza de la columna de destilación 5 se retira por vía del conducto 16 una corriente de gas conteniendo naftaleno, la cual después de la adición de nuevo oxígeno, es
10. suministrada por el conducto 17 y el conducto 9 al reactor 1. Los productos secundarios que se forman en el procedimiento total, dióxido de carbono y vapor de agua, son retirados por vía del conducto 34 como corriente lateral de la circulación.
15. En el procedimiento total, al proceso son entregados los siguientes productos de partida, a saber: por el conducto 11 naftaleno, por el conducto 17 aire fresco, por el conducto 13 butadieno. Como productos finales deseados son retirados antraquinona sólida por vía del conducto 33 y anhídrido de
20. ácido ftálico por vía del conducto 29; además, por el conducto 34 se retira una corriente de gas de escape que contiene los productos secundarios formados dióxidos de carbono y vapor de agua.

30. Características esenciales del proceder descrito con referencia a la Figura 3, son: la realización de la oxida-

-451-3652



5. ción del naftaleno bajo presión con un gas de aplicación que contiene vapor de agua y dióxido de carbono; la obtención de una naftoquinona líquida en bruto que consta de naftaleno, naftoquinona y anhídrido de ácido ftálico; la realización de las destilaciones 5 y 7 bajo presión en presencia de una parte del gas de circulación conteniendo oxígeno; la oxidación de la tetrahydroantraquinona en la columna de alambique 6 en presencia de una parte del gas de circulación conteniendo oxígeno; la devolución de las corrientes de gas conteniendo anhídrido de ácido ftálico de la columna 7 y de la columna de alambique 6 en el fondo de la columna de naftaleno 5 y la separación del anhídrido de ácido ftálico en esta columna 5 bajo obtención de un gas exento de anhídrido de ácido ftálico, pero conteniendo naftaleno, que es devuelto a la oxidación del naftaleno.
- 10.
- 15.

- Una característica ulterior es la aplicación de contenidos de oxígeno de aproximadamente 5 a 8% en moles de oxígeno en la entrada para la oxidación, la aplicación de concentraciones de naftaleno de 1 a 5% en moles en el producto de partida y una transformación tan solo parcial del naftaleno en el paso recto. De la corriente de escape 34 puede separarse el naftaleno en ella contenida en forma sencilla, p.ej. por enfriamiento bajo presión, de modo que aire limpio puede ser retirado de la planta como gas de escape. Por evitarse precipitaciones sólidas en el sistema total, es factible una realización continua técnicamente ventajosa del procedimiento total.
- 20.
- 25.

- Como nuevo naftaleno para la oxidación, es posible aplicar naftaleno químicamente puro o diversas formas de naftaleno corrientes en el comercio, p.ej. petronaftaleno o nafta-
- 30.



leno de carbón de piedra, que pueden contener impurezas, tales como metilnaftaleno y compuestos de azufre, p.ej. tionaftaleno.

Los ejemplos, se aplicó naftaleno de carbón de piedra con un contenido de 0,2% en peso de azufre.

5. El procedimiento de acuerdo con la invención es técnicamente más sencillo que aquél según la Patente norteamericana No. 2.938.913, y tiene en comparación con el procedimiento de esta patente norte-americana las siguientes ventajas:

10. No es necesario un disolvente ajeno. Los disolventes eventualmente necesarios en las etapas individuales de reacción, tales como la reacción de naftoquinona con butadieno a formar tetrahidroantraquinona y la oxideshidrogenación de la tetrahidroantraquinona a formar antraquinona, son naftaleno y anhídrido de ácido ftálico, vale decir, compuestos ya contenidos en la naftoquinona en bruto obtenida por oxidación de naftaleno. Gracias a la aplicación de estos disolventes propios al sistema, las operaciones de elaboración ulterior y de purificación llegan a ser particularmente sencillas.

15. Además de los usuales recipientes de reacción para la reacción de la naftoquinona con butadieno y para la oxideshidrogenación a formar antraquinona, se requieren simples columnas de destilación solamente. Los costos de destilación son bajos, en vista de que las diferencias entre los puntos de ebullición de los componentes individuales son muy grandes.

20. Las reacciones son llevadas a cabo en concentraciones relativamente altas de los componentes de reacción en disolventes orgánicos. Debido a ésto, las reacciones, particularmente la oxideshidrogenación de la tetrahidroantraquinona con aire, puede ser realizada en reactores relativamente pe-

41²⁷3652



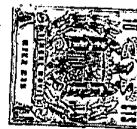
queños a baratos.

5. Una ventaja especial del procedimiento según la invención, reside en que el anhídrido de ácido ftálico puede ser eliminado por destilación. Con ésto se evita preparar el anhídrido de ácido ftálico primeramente en una costosa columna de extracción como ácido ftálico acuosa diluida que entonces ha de ser retransformado en anhídrido de ácido ftálico a elevadas temperaturas en una forma de realización técnicamente difícil. Particularmente, por el procedimiento según la invención, se evitan completamente las corrosiones que por el ácido ftálico pueden ocurrir a temperaturas elevadas, de modo que pueden usarse materiales más baratos.

10. Una ventaja ulterior del procedimiento de acuerdo con la invención, reside en que todas las operaciones de reacción y separación pueden ser realizadas en fase homogénea. Gracias a ésto, sobre todo la realización continua de la producción de antraquinona, resulta desde el punto de vista técnico particularmente sencilla. Las diversas posibilidades de derivar el calor de reacción, producido en las etapas individuales del procedimiento, en forma económicamente ventajosa, constituyen una ventaja ulterior del procedimiento según la invención.

15. En la realización de la oxidación del naftaleno a naftoquinona y anhídrido de ácido ftálico bajo presión a una concentración de oxígeno de 1 a 10% en moles, resultan las siguientes ventajas:

20. Puede elegirse libremente la concentración del naftaleno en el producto de partida, en vista de que uno se encuentra fuera de la zona de explosión del sistema: nitrógeno, oxígeno y naftaleno. Puede trabajarse, p.ej. a una concen-



- tración de naftaleno de 3% en moles y a una concentración de oxígeno de 6% en moles, vale decir, a una proporción de oxígeno: naftaleno de 2 : 1. Esto tiene su efecto ventajoso sobre la proporción de naftoquinona : anhídrido de ácido ftálico y sobre la selectividad de la reacción. Por enfriamiento del gas de reacción hasta temperaturas encima de punto de fusión del naftaleno de 80°C, puede obtenerse una naftoquinona en bruto líquida y puede hacerse reaccionar ésta directamente con butadieno. El gas que queda después de la separación de la naftoquinona en bruto líquida, después de comprimirlo y de agregarle aire, puede ser devuelto a la reacción, pudiendo hacerse pasar previamente a presión el gas conteniendo oxígeno total o parcialmente por la columna de naftaleno, por la columna de alambique y por la columna de antraquinona. Los gases que contienen oxígeno y que abandonan la columna de antraquinona y la columna de alambique y que contienen anhídrido de ácido ftálico, pueden ser introducidos en la columna de naftaleno y en esta columna pueden ser liberados de anhídrido de ácido ftálico, con el resultado de que un gas conteniendo naftaleno ampliamente exento de anhídrido de ácido ftálico puede ser devuelto a la reacción de naftaleno formando naftoquinona y anhídrido de ácido ftálico. En vista de que todas las corrientes de gas pueden ser devueltas a la reacción formando naftoquinona y anhídrido de ácido ftálico, tan solo es necesario retirar del sistema una pequeña parte de este gas que consta esencialmente de nitrógeno, oxígeno, vapor de agua y dióxido de carbono, al objeto de sacar del sistema nitrógeno y los productos formados dióxido de carbono y agua. Las pequeñas cantidades de productos orgánicos, particular-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

491-3652



- mente de naftaleno, contenidos en esta corriente lateral, pueden ser quemados por combustión catalítica posterior para tener aire de escape limpio. Así, se obtienen, como productos finales del procedimiento total, antraquinona, anhídrido de ácido ftálico y aire de escape limpio.
5. En la devolución del gas de circulación, son devueltos los productos de reacción agua y dióxido de carbono. El contenido de vapor de agua en el producto de partida, p.ej. en una magnitud de 5 a 10% en moles, puede tener efecto ventajoso sobre la selectividad del procedimiento. El deseado rendimiento en naftoquinona por espacio y tiempo puede ser ajustado entre límites amplios por variación del contenido de oxígeno en el gas de partida, por la temperatura y por el tiempo de retención.
10. Pequeñas cantidades de ácido ftálico que eventualmente pueden encontrarse en la naftoquinona en bruto, pueden volver a descomponerse en anhídrido de ácido ftálico y agua en el fondo de la columna de naftaleno que, por lo general, tiene una temperatura de 200 a 220°C, de modo que en la elaboración ulterior por destilación se obtiene un anhídrido de ácido ftálico muy puro exento de ácido ftálico.
15. Antraquinona es usada como producto de partida para la producción de colorantes de antraquinona.
20. Ejemplo 1
25. A continuación se describe la realización del ensayo con referencia a la Figura 1:
- En un tubo reactor aislado 1 de 6 m de longitud y de 50 mm de diámetro interior, mediante una bomba, se introducen en fase líquida a 100°C por hora:
30. Por vía del conducto 7, 3,42 kg de una naftoquinona



- en bruto de la composición: 33% en peso de naftoquinona, 33% en peso de naftaleno, 34% en peso de anhídrido de ácido ftálico; por vía del conducto 14, 3,40 kg de naftaleno de devolución; por vía del conducto 9, 0,43 kg de butadieno.
5. La corriente conjunta de productos de 7 y 14 se hace pasar por el conducto 8, después de la reunión con la corriente afluyente del conducto 9, por vía del conducto 10 al reactor 1. La reacción es llevada a cabo a 25 atmósferas de presión relativa a una temperatura de entrada de 100°C y a una temperatura de salida de 160°C.
10. Al producto de reacción líquido se le quita la presión y en la columna de destilación 2 se lo separa en naftaleno como producto de cabeza y en tetrahydroantraquinona y anhídrido de ácido ftálico como producto de fondo. Por
15. vía del conducto 12, se retiran 4,5 kg/h de naftaleno, de los cuales 3,4 kg son devueltos por vía del conducto 14 y 1,1 kg es retirado por el conducto 13. En el fondo de la columna 2 se retiran por hora 1,1 kg de anhídrido de ácido ftálico y 1,5 kg de tetrahydroquinona y se entregan
20. por vía del conducto 16 a la columna de alambique 3 conjuntamente con 3,5 kg de anhídrido de ácido ftálico de devolución afluyente por el conducto 25. La columna de alambique tiene un diámetro interior de 70 mm y una longitud de 3m. Por vía del conducto 17 se suministran a la presión normal
25. a la columna de alambique 3 por hora 2 m³ de aire calentado hasta 150°C. La mezcla de tetrahydroantraquinona y de anhídrido de ácido ftálico es suministrada por vía del conducto 16 a una temperatura de 200°C. La temperatura en la columna de alambique es de 220-230°C. Por vía del conducto 18 se re-
30. tira una corriente de gas que consta de nitrógeno, oxígeno,



- vapor de agua y anhídrido de ácido ftálico gaseoso. Esta corriente es enfriada en el refrigerador 5 hasta 140°C; en el separador 6 a 140°C es efectuada una separación en anhídrido de ácido ftálico líquido y un gas restante que es retirado por vía del conducto 19 y consta esencialmente de nitrógeno, oxígeno, vapor de agua y pequeñas cantidades de anhídrido de ácido ftálico. El anhídrido de ácido ftálico líquido formado en el separador 6 es devuelto por vía de los conductos 20 y 22 a la columna de alambique 3. De esta corriente, por vía del conducto 21 se retira por hora una corriente de 1,1 kg de anhídrido de ácido ftálico. En el fondo de la columna de alambique se retira por hora una corriente de 5,0 kg de producto consistente en anhídrido de ácido ftálico y antraquinona y se la conduce por el conducto 23 a la columna de destilación 4. En la columna 4 procede por destilación la separación en anhídrido de ácido ftálico que se hace pasar por vía del conducto 25 a la columna de alambique, y en su producto de fondo que consta de antraquinona de una pureza al 95-97% y que es retirada por el conducto 24 en una cantidad de 1,5 kg/h.

Ejemplo 2.

- En un autoclave de acero VA de una capacidad de 10 litros, se hicieron reaccionar durante una hora a 120°C y bajo la presión propia que llega a ajustarse, 3 kg de un producto de reacción diluido con naftaleno y proveniente de la oxidación de naftaleno de la composición de 15% en peso de naftoquinona, 70% en peso de naftaleno y 15% en peso de anhídrido de ácido ftálico, con 0,2 kg de butadieno. Subsiguientemente se quitó la presión al butadieno en exceso y se saca del autoclave el producto de reacción caliente en es-

-4213652



tado líquido. El análisis de la mezcla de reacción dió una transformación de naftoquinona en tetrahidroantraquinona al 98% en moles.

5. Del producto de reacción se eliminaron a 50 mm Hg y a una temperatura de cabeza de 125 a 180°C, el naftaleno, naftoquinona no reaccionada y un poco de anhídrido de ácido ftálico. El producto de fondo de esta destilación se diluyó con anhídrido de ácido ftálico líquido, a fin de obtener una producto con una concentración de tetrahidroantraquinona
10. de 20% en peso. Esta solución fué tratada en una columna de alambique con una corriente de aire finamente dividida. La temperatura de reacción era de 220°C, el tiempo de reacción era de 1 hora, el paso de aire era de 200 litros por kg de solución de reacción. Por la corriente de aire fueron arrastradas 31 partes en peso de la solución de reacción en forma
15. de anhídrido de ácido ftálico y recuperadas a 130-140°C en un separador subsiguiente en forma líquida exenta de agua de reacción. La pureza del anhídrido de ácido ftálico así separado era de 99,8%. En la columna de alambique quedó una solución de antraquinona en anhídrido de ácido ftálico. El análisis de este producto dió una transformación de la tetraantraquinona en antraquinona al 99% en moles. El análisis del gas de escape dió una reacción de oxígeno de aproximadamente
20. 50%.
25. El contenido de la columna de alambique, en una columna de destilación en vacío a 150 mm Hg, fué separado en anhídrido de ácido ftálico del P.e. = 215-290°C y en antraquinona en bruto que fué retirada como producto de fondo. El anhídrido de ácido ftálico contenía todavía aproximadamente
30. 1,6% de antraquinona, así como trazas de tetrahidroantraquino-



- na, y fué empleado como disolvente para reacciones posteriores en la columna de alambique. La antraquinona en bruto tenía una pureza de 95,9% y fué redestilada en una columna de vacío ulterior a 150 mm Hg y obtenida en estado puro. El rendimiento en limpio de antraquinona, calculado sobre tetrahydroantraquinona aplicada, era de 92% en moles.

Ejemplo 3.

- Se trabajó como en el Ejemplo 2, pero se realizó la reacción con butadieno bajo otras condiciones en cuanto a temperatura y tiempo de reacción. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Temperatura (°C)	tiempo de reacción (minutos)	reacción de naftoquinona (%)
150	30	97
200	15	98
250	5	98

Ejemplo 4.

- Se repitió el Ejemplo 2, pero se varió la concentración de naftaleno en el producto de aplicación para la reacción con butadieno. Se hicieron reaccionar las siguientes cantidades de aplicación cada vez con 450 g de butadieno:

Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (minutos)	Reacción de naftoquinona (%)
150	30	97
200	15	98
250	5	98

Ejemplo 5.

- Se repitió el Ejemplo 2, pero se varió la concentración de naftaleno en el producto de aplicación para la reacción con butadieno. Se hicieron reaccionar las siguientes can-

413652



tidades de aplicación cada vez con 450 g de butadieno:

5.	Cantidades de aplicación (g)				
	Naftaleno	nafto-quinona	anhidrido de ácido ftálico	concentración de naftaleno (%)	reacción de naftoquinona (%)
	4200	450	450	82	98
	1050	450	450	54	97
	250	450	450	22	96

Ejemplo 6.

10. Se trabajó como en el Ejemplo 1, pero la temperatura en la columna de alambique varía. Se obtuvieron los siguientes resultados:

15.	Temperatura de la columna de alambique (°C)	Producción de entraquinona (kg/h)
		180 a 190
	200 a 210	1,5
	240 a 250	1,5

Ejemplo 7.

20. La reacción de naftaleno a anhídrido de ácido ftálico es llevada a cabo conforme al esquema de procedimiento de la Figura 2. El reactor 1 consta de un tubo de acero de 6 m de longitud y 33 mm de diámetro interior. El reactor 4 consta de tres autoclaves de agitación conectados en serie, de una capacidad de 0,7 litros cada uno. Como columna de destilación 7 se emplea una columna con cuerpos de relleno, que tiene un diámetro interior de 70 mm y una longitud de 2m. La columna de alambique 6 consta de un tubo reactor de 70 mm de diámetro interior y de 2 m de longitud. La columna de destilación 7 es una columna con cuerpos de relleno de 2 m de

25.

30.



- longitud y de 70 mm de diámetro. El reactor 1 está cargado con 5 litros de un catalizador conteniendo vanadio. La preparación del catalizador está descripta en FIAT-Report 649, Londres, 1947, páginas 2 y 3). Por vía del conducto 11, a 6 atmósferas y 350°C se introducen por hora 500 g de naftaleno, 486 g de oxígeno, 4380 g de nitrógeno, 194 g de agua y 337 g de dióxido de carbono en estado gaseoso. La mezcla gaseosa que abandona el reactor es enfriada hasta 95°C y en el separador de naftaleno es separada en una fase líquida y una fase gaseosa. La fase líquida es entregada conjuntamente con 46 g de butadieno por hora al reactor 4, en el cual a una presión de 5 atmósferas a 120°C procede la reacción de naftoquinona a tetrahidroantraquinona. Por alojamiento de la presión hasta la presión normal, el producto de reacción del reactor 4 es liberado de butadieno en exceso y entonces es entregado a la columna de destilación que se hace operar a 5 atmósferas y en la cual por vía del conducto 24 se hace entrar un 50% del gas suministrado por el conducto 23. Un 25% de este gas se hace pasar por el conducto 26 a la columna de alambique y el 25% restante del gas es conducido por el conducto 27 a la columna 7. Al separador de naftaleno se entregan por hora por vía del conducto 19, 218 g de naftaleno. Por el conducto 10 se suministran por hora 206 g de oxígeno y 677 g de nitrógeno. Por vía del conducto 38, después de la recuperación del naftaleno por enfriamiento de la corriente de gas que lo contiene, se dá salida a un gas de escape que consta esencialmente de nitrógeno y oxígeno y que contiene como productos de reacción 46 g de agua y 70 g de dióxido de carbono. Por el conducto 30 se retiran 105 g/h de anhídrido de ácido ftálico. Por vía del conducto 42, se obtienen 145 g/h
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

413652



de antraquinona.

N O T A

5. 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 una Solicitudes de Patente, presentadas en Alemania, bajo los números y fechas siguientes: P 22 18
10. 316.0 de 15 de Abril de 1972 y P 22 45 555.6 de 16 de Septiembre de 1.972; acogándose 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
15. se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ANTRAQUINONA; caracterizándose por lo siguiente:
20. 1.- Procedimiento para la producción de antraquinona, por oxidación de naftaleno, en fase gaseosa, formando naftoquinona y anhídrido de ácido ftálico y por reacción del producto de oxidación con butadieno, caracterizado porque la reacción con butadieno se lleva a cabo a una temperatura elevada en presencia de naftaleno; de la mezcla de reacción consistente esencialmente en naftaleno, tetrahidroantraquinona
25. y anhídrido de ácido ftálico, se separa el naftaleno; la mezcla que queda y que consta esencialmente de tetrahidroantraquinona y anhídrido de ácido ftálico, se trata con oxígeno molecular en presencia de anhídrido de ácido ftálico a una temperatura elevada y de la mezcla de reacción consistente
30. esencialmente en antraquinona y anhídrido de ácido ftálico se elimina el anhídrido de ácido ftálico.

me



5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción con butadieno se lleva a cabo en la fase líquida a temperaturas de 80 a 250°C en presencia de 20 a 90% en peso de naftaleno; después de la separación del naftaleno, se trata la mezcla restante con oxígeno molecular en presencia de 50 a 90% en peso de anhídrido de ácido ftálico en la fase líquida a temperaturas de 150 a 300°C y de la mezcla de reacción consistente esencialmente en antraquinona y anhídrido de ácido ftálico, para la obtención de la antraquinona, se separa el anhídrido de ácido ftálico por destilación.-
10. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque de la mezcla de reacción que consta esencialmente de naftaleno, tetrahydroantraquinona y anhídrido de ácido ftálico, se separa el naftaleno por destilación.
15. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la mezcla que consta de tetrahydroantraquinona y anhídrido de ácido ftálico, es tratada con oxígeno molecular a temperaturas de 180 a 250°C.
20. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la mezcla que consta de tetrahydroantraquinona y anhídrido de ácido ftálico, es tratada con aire.
25. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se realiza la transformación de la tetrahydroantraquinona en antraquinona en una columna de alambique.
30. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se realiza la separación de naftaleno de la mezcla consistente en naftaleno, tetrahydroantraquinona y anhídrido de ácido ftálico, por destilación en presencia

me

413652



de un gas que contiene oxígeno.

- 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se introduce el gas en el fondo de la columna de destilación.
5. 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 7 y 8, caracterizado porque se efectúa la destilación en presencia de un gas que contiene nitrógeno, dióxido de carbono, vapor de agua y eventualmente naftaleno y anhídrido de ácido ftálico y cuyo contenido de oxígeno es de 1 a 10% en moles.
10. 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado porque se realiza la destilación bajo presión.
- 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 7 a 10, caracterizado porque se efectúa la destilación a una presión de 2 a 10, preferiblemente de 3 a 7 atmósferas.
15. 12.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se realiza la separación del anhídrido de ácido ftálico de la mezcla de reacción consistente esencialmente en antraquinona y anhídrido de ácido ftálico por destilación en presencia de gases que contienen oxígeno.
20. 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque se introduce el gas en el fondo de la columna de destilación.
- 14.- Procedimiento según las reivindicaciones 12 y 13, caracterizado porque como gas se aplica una mezcla que consta esencialmente de nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono, agua y eventualmente naftaleno y cuyo contenido de oxígeno es de 1 a 10%.
25. 15.- Procedimiento según las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado porque se realiza la destilación bajo presión.
- 30.

me



- 16.- Procedimiento según las reivindicaciones 12 a 15, caracterizado porque se realiza la destilación a presiones de 2 a 10, preferiblemente de 3 a 7 atmósferas.
5. 17.- Procedimiento según las reivindicaciones 6 a 16, caracterizado porque en la columna de alambique se introduce bajo presión una mezcla de gas que contiene nitrógeno, dióxido de carbono, oxígeno y vapor de agua y cuyo contenido de oxígeno es de 1 a 10% en moles.
10. 18.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque de la mezcla de reacción consistente esencialmente en antraquinona y anhídrido de ácido ftálico, se obtiene por enfriamiento antraquinona sólida y se separa ésta mecánicamente de la mezcla que consta esencialmente de anhídrido de ácido ftálico líquido.
15. 19.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se lleva a cabo la reacción con butadieno en presencia de butadieno gaseoso.
20. 20.- Procedimiento para la producción de antraquinona, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 39 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 ABR. 1973

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.-

L. GOMEZ ACEBO Y MOUET
p. p. Firmados L. Gacia Ferradas

MG

413652



**ESCALA
VARIABLE**

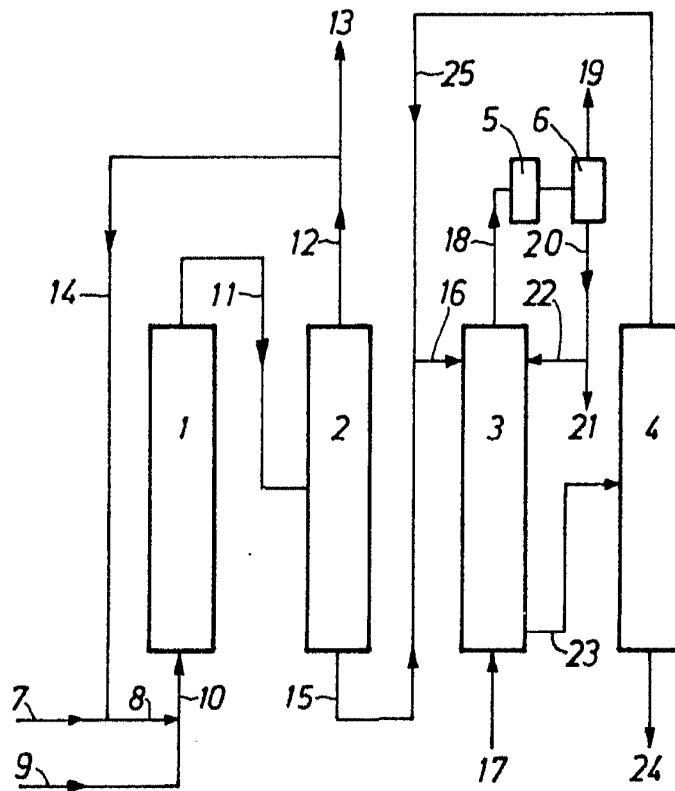


FIG. 1

13 ABR. 1973

Madrid

J. GOMEZ ACEBO Y MOJET
p. p. Firmado: L. Gascó Fernández



413652

ESCALA VARIABLE

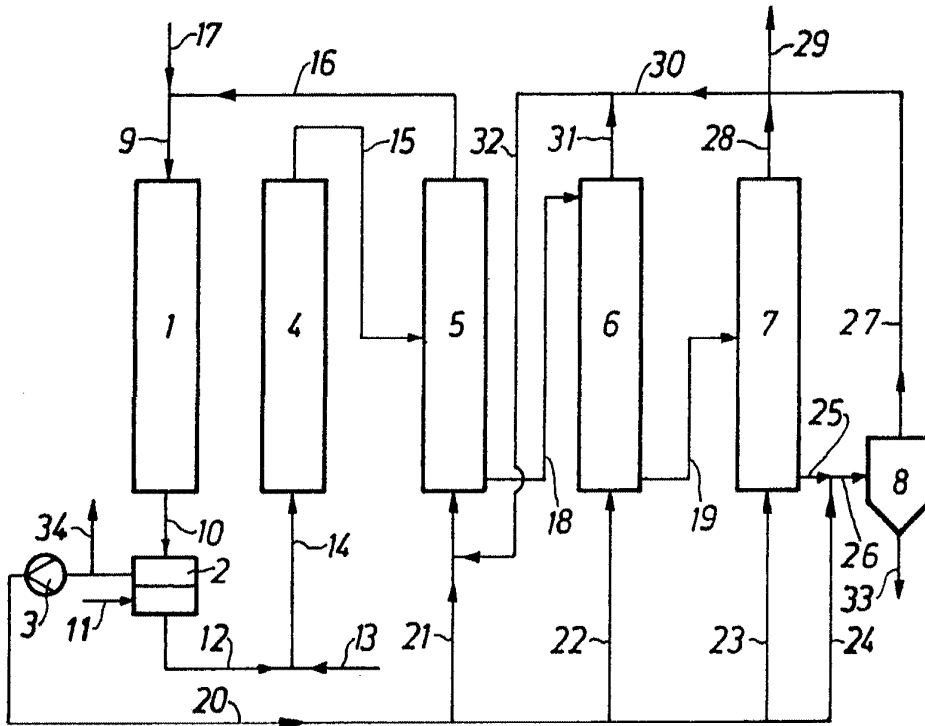


FIG. 3

13 ABR. 1973

Madrid.

X. GOMEZ ACEBO Y MOJEDA

P. P. Firmado: L. Gaoia Ferrandis