

43239

PATENTE DE INVENCION

Le A 16 562-Sp.

Int. Cl.: C07C

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA ENRIQUECER DISTINTAS HALOGENO-
ANTRAQUINONAS.

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

La invención se refiere a un procedimiento para
enriquecer halógenoantraquinonas, preferentemente cloroan-
traquinonas, o bien mezclas binarias de di- o trihalóge-
noantraquinonas.

5

Las halógenoantraquinonas son, como es sabido,

productos de partida técnicamente importantes para la síntesis de valiosos colorantes (véase patente US 2.605.269, publicación alemana DOS 2.050.961, patente británica 1.081.890 y publicación alemana DOS 1.644.578).

5 La pureza de estos productos de partida es frecuentemente una de las condiciones previas básicas para un alto nivel de solidez y reproducibilidad de la tonalidad de color conforme a las exigencias generales a los colorantes modernos.

10 Prácticamente, hasta ahora se obtenían las halógenoantraquinonas en alta pureza, aproximadamente = 95 %, casi exclusivamente por sustitución por halógeno de los grupos sulfuro en los ácidos antraquinonsulfónico de pureza correspondiente (así llamado "tratamiento de Fischer" ; véase Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 7, 15 página 589).

Este procedimiento presenta, sin embargo, la desventaja de que la purificación a realizar previamente en los ácidos sulfónicos industriales mediante cristalización fraccionada va ligada a grandes pérdidas de rendimiento debido a la 20 fácil solubilidad de los ácidos sulfónicos o bien de sus sales en agua. Además, las lejías madre que se obtienen representan una severa carga de las aguas residuales, de las que se habían de retirar las partes de ácido sulfónico, que se habían disuelto en manera muy costosa, tal como por evaporación. 25

Se ha descubierto ahora un procedimiento para enriquecer las distintas halógenoantraquinonas y/o mezclas de di- y/o trihalógenoantraquinonas binarias de mezclas de halógenoantraquinonas, que se caracteriza porque mezclas de halógenoantraquinona se someten a una destilación en vacío fraccio- 30

nada, en caso dado de varias etapas.

Según el procedimiento de la presente invención se pueden obtener de las mezclas, que contienen, por ejemplo, monocloroantraquinonas, la 1- y/o 2-cloroantraquinona, en cada caso con purezas superiores a un 95 %, por ejemplo, con 5 purezas de un 97 a 99,5 %. De las mezclas, que contienen, por ejemplo, una o varias dicloroantraquinonas, se pueden obtener, según la presente invención, 1,5-, 1,6-, 1,7- y 1,8-dicloroantraquinona, en cada caso, por sí solas, en purezas superiores a un 90 %, por ejemplo, con purezas de un 90 a 95 %. 10 De las mezclas, que contienen, por ejemplo, varias dicloroantraquinonas, se pueden obtener, según la presente invención, también mezclas binarias, que, o bien contienen 1,5- y 1,8-dicloroantraquinona, ó 1,6- y 1,7-dicloroantraquinona, presentando estas mezclas de dicloroantraquinona binarias purezas 15 superiores a un 90 %, por ejemplo, purezas de un 92 a 95 %. De las mezclas, que contienen, por ejemplo, tricloroantraquinonas, se pueden obtener, según la presente invención, mezclas binarias, que contienen 1,4,5- y 1,4,6-tricloroantraquinona, presentando estas mezclas purezas superiores a un 80 %, por ejemplo, purezas de un 85 a 95 %. 20

En el procedimiento de la presente invención se pueden emplear mezclas de halógenoantraquinona, donde ninguno de los componentes individuales está contenido en más de un 50 %, por ejemplo, en menos de un 40 %. En el procedimiento de la presente invención se pueden emplear también mezclas de halógenoantraquinonas, donde una halógenoantraquinona o una mezcla de di- o trihalógenoantraquinona binaria está contenida en más de un 50 %, por ejemplo, en más de un 80 %. De tales 25 mezclas se pueden obtener, con un gasto relativamente reducido, 30

halógenoantraquinonas altamente puras. Así, se puede obtener de una mezcla, que contiene un 90 a 95 % de 1-cloroantraquinona, la 1-cloroantraquinona en purezas superiores a un 99 %, por ejemplo, con una pureza de un 99,5 a 99,9 %. Asimismo, se pueden obtener, según el procedimiento de la presente invención, por ejemplo, dicloroantraquinonas altamente puras o mezclas de dicloroantraquinona binarias, compuestas de 1,5- y 1,8-dicloroantraquinona o de 1,6- y 1,7-dicloroantraquinona.

Las mezclas de halógenoantraquinona, a emplear en el procedimiento de la presente invención, pueden contener además de halógenoantraquinonas también ulteriores sustancias, por ejemplo, antraquinona, nitroantraquinonas y/o hidroxiantraquinonas.

Las mezclas de halógenoantraquinonas pueden presentar una composición arbitraria.

Por ejemplo, se puede transformar el ácido antraquinon-1-sulfónico industrial (aproximadamente al 90 - 95 %), según A. Fischer, mediante tratamiento con clorato en la correspondiente 1-cloroantraquinona impura y destilar ésta según la presente invención, pudiéndose obtener además del producto principal puro, en caso deseado, también las "impurezas" (por ejemplo, 1,6-, 1,7-, 1,5-, 1,8-dicloroantraquinona) en forma pura.

Asimismo se pueden purificar las cloroantraquinonas impurificadas, tales como, por ejemplo, 1- ó 2-cloroantraquinona, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 2,6-, 2,7-dicloroantraquinona ó 1,4,5- ó 1,4,6-tricloroantraquinona por destilación en vacío o bien rectificación en vacío.

El nuevo procedimiento es especialmente adecuado para la obtención de halógenoantraquinonas puras a partir de mezclas de halógenoantraquinonas, tal y como se obtienen en el tratamiento según Fischer de mono- y disulfuraciones de la antraquinona o de las aguas residuales industriales, que contienen ácidos antraquinonsulfónicos.

Finalmente, las mezclas de halógenoantraquinona a rectificar se pueden obtener también diluyendo todo el producto de la antraquinonsulfuración con agua y haciendo reaccionar esta solución de los ácidos antraquinonsulfónicos, en caso dado después de separar la antraquinona sin reaccionar, a temperatura más elevada con ácido clorhídrico y cloratos o con cloro bajo presión y aislando las cloroantraquinonas que se forman en la forma usual.

Convenientemente se procede aquí mezclando las aguas residuales, tal y como se obtienen después de la sulfuración de la antraquinona y precipitación como sal de la cantidad principal de los ácidos sulfónicos deseados con haluros alcalinos, preferentemente entre 1 y 2°C por debajo del punto de ebullición de las aguas residuales, con una solución acuosa de ácido clorhídrico o bien de sus sales, preferentemente clorato sódico, o introduciendo cloro elemental bajo irradiación simultánea con rayos ultravioletas o bajo presión, separando por filtración las cloroantraquinonas hidróinsolubles obtenidas, lavando neutro, secando y destilando.

Aguas residuales adecuadas, que se pueden elaborar de esta manera, son, ante todo, aquéllas que se obtienen en la α -disulfuración de la antraquinona, que como es sabido se realiza en presencia de mercurio, después de separar los dos productos principales (ácido 1,5- y 1,8-disulfónico).

5 Productos de partida adecuados para el procedimiento de la presente invención son, además, las mezclas, tal y como se obtienen por la reacción de cloro elemental o bromo sobre los productos de mono- o dinitración industriales de la antraquinona (obtenidos, por ejemplo, según las instrucciones en la publicación alemana DOS 2 143 253 (patente US 3.818.052), publicación alemana 2 306 611 (patente belga 810.771) y publicación alemana DOS 2.256.664 (patente belga 807.383)).

10 Ventajosamente se procede aquí presentando la fusión de una mezcla de una mezcla de nitroantraquinona y una cloro- o bien bromoantraquinona, o de una mezcla de cloro- o bien bromoantraquinona, donde la proporción de las halógenoantraquinonas que sirven como diluyente asciende, como mínimo a un 10 % en peso, y sobre esta fusión se deja actuar el halógeno a 180 a 300°C, preferentemente 240 a 280°C, y, una vez terminada la reacción, se separa por destilación la mezcla de reacción.

15 Especialmente ventajoso es emplear como diluyentes aquellas cloro- o bien bromoantraquinonas, que se derivan de las nitroantraquinonas empleadas por sustitución del grupo nitro por cloro o bien bromo.

20 La proporción de mezcla entre la nitro- y halógenoantraquinona, que se ha de ajustar al comienzo de la reacción, depende del comportamiento en fusión de las nitroantraquinonas. Ventajosamente se selecciona, de manera que se forme una fusión lo más líquida posible, que se pueda agitar o bien bombear bien. Trabajando en forma discontinua se emplearán, por lo general, aquellas mezclas, que contienen un 10 a 25 50 % en peso de una nitroantraquinona (resto: halógenoantraquinona).

30

Al trabajar en forma continua se presenta cloroantraquinona industrial o pura en forma fundida y la nitroantraquinona correspondiente se agrega en una cantidad, de manera que reaccione con el halógeno introducido en la forma deseada.

5 En la variante de procedimiento discontinua se calienta una mezcla de una nitroantraquinona y de la correspondiente halógenoantraquinona (por ejemplo, 1,8-dinitroantraquinona y 1,8-dicloroantraquinona), cuya proporción de mezcla favorable para lograr una fusión líquida ha sido determinada en ensayos previos, mediante alimentación de calor desde el exterior a la temperatura de reacción deseada y, después, en caso dado sin ulterior calentamiento desde el exterior, se introduce cloro elemental u otros bromo en tales cantidades, de manera que por el calor de reacción se mantenga constante la temperatura de reacción deseada y no salga ningún halógeno en exceso del reactor.

15 La reacción ha terminado tan pronto como ya no se desarrollen gases nitrosos y en el cromatograma de capa delgada o en el cromatograma de gas ya no se puedan demostrar nitroantraquinonas.

20 La composición de las mezclas de halógeno-, preferentemente cloroantraquinonas, que se obtienen según uno de los procedimientos anteriores, es, naturalmente, muy distinta. Según la clase del producto de partida empleado para la obtención de, por ejemplo, cloroantraquinonas, contienen estas cantidades alternantes de todos los mono-, di- y tricloroisómeros posibles.

25 En la realización práctica de la destilación fraccionada según la presente invención de las mezclas de halógeno-, preferentemente cloroantraquinonas obtenibles según uno

30

de los procedimientos arriba mencionados o según cualquier otro procedimiento industrial arbitrario, se parte, en el modo de trabajo discontinuo, destilando fraccionadamente la fusión de las, por ejemplo, cloroantraquinonas, cuyas temperaturas se encuentran entre 20 a 100°C, preferentemente 30 a 50°C, en el caso de la 1-cloroantraquinona 90°C, por encima del punto de fusión de las cloroantraquinonas, en una columna rectificadora, cuya eficacia corresponde a 20 - 50 etapas teóricas, bajo una proporción entre reciclado/extracción de 5/1 a 50/1 y un vacío en la cabeza de la columna de 0,5 a 25 Torr.

Debido a los altos puntos de fusión y la fuerte tendencia a la sublimación de las cloroantraquinonas se precisa de un calentamiento de todas las partes de los aparatos que se ponen en contacto con el producto.

Así, por ejemplo, la columna de rectificación se ha de dotar de una calefacción de envolvente exterior, preferentemente adiabática. Para evitar temperaturas demasiado altas en el pie de la columna, que pudieran conducir a la formación de productos de cracking indeseados, se recomienda emplear columnas de vacío fino, pobres en pérdida de presión y dotar éstas de empaquetaduras de tejido metálico (véase Ullmann Encyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 2, página 533) o de cuerpos de relleno metálicos (véase Ullmann, 4ª edición, tomo 2, página 528) y efectuar la alimentación de energía en el pie de la columna a través de evaporadores de película, preferentemente evaporadores de película de caída.

Convenientemente se someten a la rectificación aquellas cloroantraquinonas o mezclas industriales, que en su obtención han sido lavadas hasta estar ampliamente libres de

ácido y de sal y que mediante una destilación previa con breve tiempo de residencia, por ejemplo, mediante un evaporador de capa delgada, han sido liberadas de las impurezas no destilables así como fácilmente volátiles, no condensables.

5 Con especial ventaja se puede realizar la purificación destilativa de las mezclas de cloroantraquinona industriales en una instalación de trabajo continuo.

10 Esta variante del procedimiento se caracteriza porque mezclas de cloroantraquinona lo más libres de ácido posible, conteniendo 1-cloro-, 2-cloro-, 1,5-dicloro-, 1,6-dicloro-, 1,7-dicloro-, 1,8-dicloro-, 2,6-dicloro-, 2,7-dicloro- y, en caso dado, 1,4,5-tricloro- y 1,4,6-tricloroantraquinona se funden, en forma adecuada, por ejemplo, en un tornillo sin fin de fusión, la fusión se libera en una instalación de evaporación de breve período de residencia y pobre en pérdidas de presión, por ejemplo, en un evaporador de capa delgada o en un evaporador de película de caída, de los componentes no destilables y/o de fácil volaticidad, la fusión así purificada se alimenta en forma continua a la zona central de una columna rectificadora de vacío fino calentada adiabáticamente con 20 - 50 etapas teóricas y, allí, se reduce, de manera que por la cabeza de la columna, con un vacío de 5 a 25 Torr y una proporción de reflujo de $5/1$ a $50/1$ se extrae la 2-cloroantraquinona con un contenido mínimo de un 94 % y el producto de pie, prácticamente libre de 2-cloroantraquinona, se alimenta asimismo en forma continua a la zona central de una segunda columna rectificadora, de la que por la cabeza se extrae 1-cloroantraquinona, como mínimo, al 94 %, mientras el pie se pasa a la zona central de una tercera columna, donde por la cabeza se evacúa una mezcla binaria, como mínimo, al

15

20

25

30

94 % de 1,6- y 1,7-dicloroantraquinona, mientras el pié se
traslada a la zona central de una cuarta columna, por cuya
cabeza se extrae, como mínimo, una mezcla binaria al 94 %
de 1,5- y 1,8-dicloroantraquinona y, en caso deseado, del pro
5 ducto del pié, por ejemplo, mediante alimentación a un evapo-
rador de capa delgada, se aísla la 1,4,5-tricloroantraquinona.

Al emplear cloroantraquinonas de otra composición
se puede prescindir, naturalmente, de una o de dos de las co-
lumnas anteriormente descritas.

10 Se recomienda someter los productos del pié de co-
lumna en cada caso antes de su fraccionamiento en la siguien-
te columna a una purificación intermedia, por ejemplo, median-
te un filtro o un evaporador de capa delgada para eliminar
los productos de

15 El grado de pureza de las fracciones obtenidas por
la destilación continua o discontinua depende, naturalmente,
de la pureza de los productos de partida y de las exigencias
que se le impongan a las halógenoantraquinonas en la ulterior
elaboración a colorantes.

20 Por ejemplo, una 1-cloroantraquinona obtenida por
un tratamiento según Fischer de ácido antraquinon-1-sulfónico
industrial con un grado de pureza de 90 - 95 %, se puede
transformar en un producto altamente puro con un contenido
mínimo en 1-cloroantraquinona de un 99 %.

25 En forma análoga se puede transformar 2-cloroantra-
quinona al 90 - 95 %, 1,5- ó 1,8-dicloroantraquinona en clo-
roantraquinonas puras al 99 %.

30 Por otra parte, al emplear mezclas de cloroantraqui-
nona de las aguas residuales arriba mencionadas es técnicamen-
te razonable desear un grado de pureza de "solamente" 95 %.

Según el nuevo procedimiento se pueden obtener preferentemente los siguientes productos:

1-cloroantraquinona

2-cloroantraquinona

5 1,5- y 1,8-dicloroantraquinona (como mezcla binaria)

1,6- y 1,7-dicloroantraquinona (como mezcla binaria)

1,4,5-tricloroantraquinona.

De las mezclas binarias obtenidas, por ejemplo, de la mezcla 1,5- y 1,8-dicloroantraquinona, se puede lograr con un gasto industrial aceptable, mediante una ulterior rectificación en vacío, un enriquecimiento de los componentes a un 70 - 92 % y concentrar éstos aún más altamente, en caso dado según otros métodos, por ejemplo, mediante cristalización fraccionada.

15 Es de considerar destacadamente sorprendente que las mezclas de cloroantraquinona industriales a emplear según la presente invención, especialmente según las variantes de procedimiento preferentes, se puedan destilar fraccionadamente también en escala industrial, pues debido a los puntos de fusión altos, la elevada tendencia a la sublimación y el reducido intervalo del punto de ebullición se debería haber contado con complicaciones de las más distintas clases.

20 Por lo tanto, no es de asombrar que hasta la destilación de los isómeros de halógenoantraquinona puros no se hayan descrito en la literatura.

25 Una ventaja especial del nuevo procedimiento para la obtención de halógenoantraquinonas puras o bien mezclas de halógenoantraquinona binarias, consiste en que como productos de partida se pueden emplear productos residuales hasta ahora sin valor alguno (por ejemplo, lejías madre y aguas residua-

30

les de la sulfonación de antraquinona y los productos de pie de las nitraciones de antraquinona), lo que, a su vez, teniendo en consideración la escasez actual de antraquinona, resulta de especial importancia industrial.

5 El nuevo procedimiento se explica con más detalle a base de los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

10 a) Según las instrucciones en "Ullmans Encyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 7, página 587" se hacen reaccionar 2100 kg de oleum (20 %) con 15 g de sulfato de mercurio y 2100 kg de antraquinona durante 3 horas a 120°C. La mezcla de reacción se diluye con 7000 litros de agua, se filtra y se lava neutro con 12.000 litros de agua. Del filtrado se precipita con 1800 litros de solución de KCl concentrada el ácido antraquinon-1-sulfónico como sal potásica, que se separa por filtración. La lejía madre así obtenida se recoge y se elabora según el ejemplo 1c.

20 b) 800 kg de antraquinona se mezclan con 960 kg de oleum (5 %)/8 kg de mercurio y se hace reaccionar con 900 kg de oleum (65 %) a 120-125°C (véase BIOS Final Report nº 1484, página 10, así como "Ullmanns" (véase más arriba), página 588).

25 Después de diluir con ácido sulfúrico se separa, primeramente, el ácido 1,5-disulfónico precipitado. Del filtrado se precipita como sal el ácido 1,8-disulfónico con cloruro potásico. Las lejías madre obtenidas después de separar la sal potásica de este ácido se recogen y se elaboran según el ejemplo 1c.

5 c) 80 litros de la lejía madre obtenida según el ejemplo la
y 40 litros de la lejía madre obtenida según el ejemplo lb
se reúnen en una caldera de esmalte de 250 litros de capaci-
dad y se calienta a 100°C. Bajo agitación (30-40 revoluciones
10 por minuto; agitador de ancla) se alimentan en forma igualada
a esta temperatura, en el transcurso de 4 horas, 12 litros de
una solución acuosa al 10 % de clorato sódico. Se agita duran-
te 2 horas a 100°C, se separa por succión a 80°C a través de
una prensa de filtro, se lava con agua caliente hasta que la
15 salida reaccione neutro y la torta de filtración se seca.

Se obtienen 1800 g de una mezcla de cloroantraquinona de la siguiente composición:

22 % de 2-cloroantraquinona

22 % de 1-cloroantraquinona

15 34 % de 1,6- y 1,7-dicloroantraquinona

16 % de 1,5- y 1,8-dicloroantraquinona

6 % de 1,4,5-tricloroantraquinona.

20 d) 1500 g de esta mezcla se introducen en un matraz calenta-
do eléctricamente, de desarrollo especialmente plano, de una
columna de destilación de trabajo discontinuo. La columna se
compone de dos bandejas (ancho nominal 30 mm; altura de llena-
do 2 m; cuerpos de relleno: 4 x 4 mm de anillos de mallas de
alambre) y se dota para la compensación de las pérdidas de ca-
lor de una calefacción de envolvente adiabática eléctrica.

25 Por encima de la columna se encuentra el condensa-
dor calentado con aceite portador de calor (temperatura: unos
20°C por debajo de la temperatura de ebullición del producto
de cabeza). La separación del destilado en el reciclado y la
extracción se efectúa a través de divisores de reciclado go-
30 bernados electrónicamente. El producto de cabeza se recoge

en recipientes de destilado calentados y se extraen fracciona-
damente de la instalación.

5 Todas las partes de los aparatos que se ponen en
contacto con el producto están dotados de envolventes cale-
factores, que están fluidos por aceite portador de calor vigi-
lados termoestáticamente.

10 Con una temperatura al pie de la columna de 280°C
(principio) hasta 320°C (final), un vacío de cabeza de 10
Torr y una proporción entre reciclado/extracción de 20/1 se
extrajeron las siguientes fracciones:

1ª fracción principal: con temperatura en la cabeza de
 235°C = 220 g de una 2-cloroantraquinona al 97 %

1ª fracción intermedia: 234 g con un 44 % de 2-cloro- y un
56 % de 1-cloro-antraquinona

15 2ª fracción principal a 245°C = 130 g de 1-cloroantraquinona
al 95 %

2ª fracción intermedia: 97 g con un 52 % de 1-cloro- y un
48 % de 1,6(1,7)-dicloroantraquinona

20 3ª fracción a 263°C = 241 g de una mezcla al 92 % de 1,6-(1,
7)-dicloroantraquinona

3ª fracción intermedia 380 g con un 56 % de 1,6-1,7-dicloro-
y 44 % de 1,5- y 1,8-dicloroantraquinona

4ª fracción principal a 269°C = 45 g de mezcla al 92 % de 1,5-
y 1,8-dicloroantraquinona.

25 Residuo 153 g

Las fracciones intermedias obtenidas se pueden sepa-
rar en una segunda etapa de destilación bajo condiciones simi-

lares.

Ejemplo 2 (véase la figura 2)

5 a) En una caldera esmaltada de 250 litros de capacidad se introducen 100 litros de oleum (65 % de SO_3). Se introducen 2 kg de sulfato de mercurio y se agita durante 5 horas a temperatura ambiente, con lo que se disuelve el sulfato de mercurio. Después, se introducen en el transcurso de 2 horas 240 kg de antraquinona, pudiendo la temperatura subir hasta 40°C . Se calienta en el plazo de 30 minutos a 130°C y esta temperatura se mantiene durante 2 horas. 200 kg de la fusión se disuelven en 3600 litros de agua y se separa por filtración de la antraquinona sin reaccionar (6,8 kg). En una caldera de esmalte de 6 m^3 se mezcla el filtrado con 160 litros de ácido clorhídrico (al 30 %) y 300 litros de ácido sulfúrico (al 96 %), se calienta a 100°C y a esta temperatura se vierten durante 2 horas 800 litros de solución de clorato sódico (al 10 %). Se mantiene durante otras 2 horas a 100°C , se separa por succión a 80°C a través de una prensa de filtro, se lava con agua caliente hasta que la salida de reacción neutra y la torta de filtración se secan. Se obtienen 120 kg de una mezcla de cloroantraquinona de la siguiente composición:

- aproximadamente 0,1 % en peso de antraquinona
- aproximadamente 3,0 % en peso de 2-cloroantraquinona
- aproximadamente 56,0 % en peso de 1-cloroantraquinona
- 25 aproximadamente 1,1 % en peso de 2,7- (2,6-)dicloroantraquinona
- aproximadamente 12,8 % en peso de 1,6- (1,7-)dicloroantraquinona
- aproximadamente 11,9 % en peso de 1,8-dicloroantraquinona
- 30 aproximadamente 12,7 % en peso de 1,5-dicloroantraquinona

aproximadamente 2,3 % en peso de 1,4,5- (1,4,6-)tricloroantraquinona.

b) 105 kg/h de esta mezcla de cloroantraquinona se funden en un tornillo de fusión (1) a 260°C y, en forma continua, se dosifica a través de la tubería (2) a un evaporador de capa delgada (3) calentado por aceite portador de calor de 340°C. Los vahos producidos en el evaporador de capa delgada pasan a una columna reforzadora (4) calentada adiabáticamente con 5 etapas teóricas y se condensan en el condensador (5) (punto de ebullición a 20 Torr unos 280°C). Con una proporción entre reciclado y extracción (R/E)=0,2/1 se extraen unos 98 kg/h de producto de cabeza a través de la tubería (6) como destilado. Tanto el destilado como el condensador se calientan con aceite portador de calor de 200°C. En el pie del evaporador de capa delgada fluyen aproximadamente 7 kg/h de residuo viscoso, compuesto de productos no destilables, productos de cracking e impurezas de mayor punto de ebullición a través de la tubería (7) al recipiente de los productos de pie (8), calentado a 270°C. El producto previamente purificado en la etapa previa para mejorar la estabilidad térmica llega a través de la tubería (6) a una columna rectificadora (9) con 30 etapas teóricas, donde se separan las monocloroantraquinonas de las di- y tricloroantraquinonas. Como producto de cabeza en esta columna se condensa monocloroantraquinona aproximadamente al 98 %, impurificado con antraquinona y dicloroantraquinona, con una presión en la cabeza de 20 Torr y una temperatura de ebullición de 255°C en el condensador (10) y se alimenta en una proporción de reciclado (R/E = 15) a través de la tubería (11) a la siguiente columna (15). El condensador (10) y la extracción del destilado (11) están calentados con aceite por

tador de calor de 200°C. Como producto de pie de la columna (9) se extrae a una presión de 35 Torr y una temperatura de ebullición de unos 305°C di/tricloroantraquinona prácticamente libre de monocloroantraquinona y, a través de la tubería (12) se alimenta a la columna de rectificación (24). Con el filtro (13) se retiran del producto los productos de cracking que se forman durante el proceso. El evaporador (14) se calienta con aceite portador de calor de 340°C.

La mezcla de monocloroantraquinona, que fluye a través de la tubería (11), se separa en la columna (15) en 2-cloroantraquinona y 1-cloroantraquinona. La columna calentada adiabáticamente tiene una eficacia de 48 etapas teóricas. Como producto de cabeza se obtienen 2,8 kg/h de 2-cloroantraquinona aproximadamente al 97 %, impurificado con aproximadamente un 2 % de antraquinona y aproximadamente un 1 % de 1-cloroantraquinona y se extrae a través de la tubería (17). La columna (15) se acciona con una presión en la cabeza de 20 Torr y una temperatura de ebullición de 252°C. La proporción de reciclado R/E es de 100/1. El condensador (16) y la extracción de destilado (17) se calientan a 220°C. La mezcla de 1-cloroantraquinona que se obtiene en el pie se extrae de la columna a 45 Torr y 290°C de temperatura de ebullición a través de la tubería (18). El calentamiento del evaporador (19) se efectúa con aceite portador de calor calentado a 340°C. Para la obtención de unos 55 kg/h de 1-cloroantraquinona al 99 %, impurificada con 2-cloroantraquinona así como 2,7-(2,6)-dicloroantraquinona, se conduce el producto del pie a través de la tubería (18) al evaporador de capa delgada (20). Aquí se destila el producto a obtener a 20 Torr y 264°C, se condensa en el condensador (21) a 190°C y se extrae de la instalación a

través de la tubería calentada (22). A través de la salida del pié (23) se extraen las impurezas y los productos de cracking de punto de ebullición más alto, que en parte se retiran y, en parte, se retornan a la columna (9). El calentamiento del evaporador de capa delgada se efectúa con aceite portador de calor de 340°C. En la columna (24) se efectúa la separación de los isómeros 2,7-, 2,6-, 1,6-, 1,7-dicloroantraquinona de la mezcla de 1,5-, 1,8-dicloro-/tricloroantraquinona. La columna tiene 48 etapas teóricas. Con una presión en la cabeza de 15 Torr y 270°C de temperatura de ebullición se extraen de la instalación a través de la tubería (26) unos 12 kg/h de isómeros al 88 % de 1,6- y 1,7-dicloroantraquinona, impurificados con aproximadamente un 7 % de 2,7- y 2,6-dicloroantraquinona, 2 % de 1-cloroantraquinona y 3 % de 1,8- y 1,5-dicloroantraquinona. El condensador así como la extracción del destilado se calienta a 230°C. La proporción de reciclado asciende a R/E = 30/1. Del pié de la columna se extrae a través de la tubería (27) 1,8- y 1,5-dicloro-/tricloroantraquinona ampliamente libre de 1,6- y 1,7-dicloroantraquinona. La temperatura de ebullición en el pié de la columna asciende a unos 40 Torr a 310°C. El evaporador se calienta a 340°C. El producto de pié de la columna (24) llega a través de la tubería (27) a la 1ª columna (29) de una combinación de columnas de dos columnas (29) (30), conectadas en serie. En estas dos columnas se efectúa la separación de los isómeros 1,5-, 1,8-dicloroantraquinona. Ambas columnas trabajan a una presión en cabeza de 20 Torr y temperaturas en cabeza de unos 288°C. Los condensadores (31) y (32) así como las tuberías del destilado (33) y (35) se calientan a 220°C. A través de la tubería (35) se obtienen unos 11 kg/h de 1,8-dicloroantraquinona al

91 % impurificada con aproximadamente un 8 % de 1,5-dicloroantraquinona y aproximadamente un 1 % de 1,6- y 1,7-dicloroantraquinona con una proporción de reciclado R/E = 40. El destilado de la columna (29) se alimenta a través de la tubería (33) al pie de la columna (30). El reciclado para la columna (29) se efectúa a través de la tubería (34) con el producto del pie de la columna (30). Ambas columnas (29) (30) tienen 32 etapas teóricas. Las temperaturas del pie se encuentran con 35 Torr a unos 310°C. Los evaporadores (38) (39) están calentados con aceite portador de calor calentado a 340°C. A través de la tubería (36) se alimenta a la columna (40) la mezcla de 1,5-dicloro-(tricloro)-antraquinona, impurificada con aproximadamente un 8 % de 1,8-dicloroantraquinona. Con el filtro (37) se retiran del producto los productos de cracking que se forman durante el proceso. Con la columna (40), con 28 etapas teóricas, se extraen a través de la tubería (42), como producto de cabeza, unos 10 kg/h de 1,5-dicloroantraquinona al 90 %, impurificada con aproximadamente un 9 % de 1,8-dicloroantraquinona y un 1 % de tricloroantraquinona. Con una presión en la cabeza de 15 Torr se presenta una temperatura de ebullición de 283°C. La proporción de reciclado asciende a R/E = 5/1. El condensador (41) y la extracción de destilado (42) se calientan a 260°C. El producto del pie contiene esencialmente tricloroantraquinona con hasta un 20 % de dicloroantraquinona y se extrae a través de la tubería (43). La temperatura en el pie asciende con 30 Torr de presión a unos 310°C. El evaporador (44) se calienta con aceite portador de calor calentado a 340°C. Toda la instalación de rectificación se compone esencialmente de 6 columnas, que tienen envolventes exteriores calentados adiabáticamente. Todas las piezas de la instalación en contacto con el producto.

se mantienen a temperaturas por encima de los puntos de fusión de los productos.

Ejemplo 3

5 1400 g de una 1-cloroantraquinona al 93 %, obtenida de ácido antraquinon-1-sulfónico por intercambio del grupo sulfuro por cloro según Fischer (véase Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 7, ejemplo 1, página 589 (1973)), impurificada con

10 0,5 % de antraquinona
2,0 % de 1,6- y 1,7-dicloroantraquinona.
2,5 % de 1,5- y 1,8-dicloroantraquinona
2,0 % de otros

se introducen en el matraz de la instalación de ensayo (según el ejemplo 1). Con un vacío en la cabeza de 20 Torr y una

15 proporción de reciclado R/E de 4/1 se obtiene 1-cloroantraquinona altamente pura (99 %):

A) Producto previo a la temperatura de cabeza 260°C unos 105 g

20 B) Producto principal con la temperatura de cabeza 264°C 1067 g de 1-cloroantraquinona al 99,5 %

C) Residuo unos 228 g.

Las temperaturas del pie ascienden de 286°C a unos 40 Torr (comienzo de la destilación) a unos 300°C (final de la destilación).

25 Ejemplo 4 (véase figura 2)

40 kg/h de una 1,5-dicloroantraquinona, obtenida de ácido antraquinon-1,5-disulfónico por intercambio de los grupos sulfuro por cloro según Fischer (véase Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 7, página 589),

de la siguiente composición:

aproximadamente 1,5 % en peso de 1-cloroantraquinona
aproximadamente 1,5 % en peso de 1,8-dicloroantraquinona
aproximadamente 95,0 % en peso de 1,5-dicloroantraquinona
5 aproximadamente 1,0 % en peso de tricloroantraquinona
aproximadamente 1,0 % en peso de insolubles,

se funden a 270°C en el tornillo sinfín de fusión (1) y a través de la tubería (2) se alimenta en forma dosificada y continúa al evaporador de capa delgada (3). En el pie del evaporador de capa delgada se concentraron unos 3,0 kg/h de impurezas y residuos de alto punto de ebullición y se extrajeron a través de la tubería (7) y el recipiente (8). El producto previamente purificado se alimenta a través de la tubería (6) evitando la columna (9) directamente a la columna (15). El condensador (5) y la tubería (6) se calientan a 260°C. El evaporador de capa delgada se acciona con una presión en la cabeza correspondiente a 20 Torr a una temperatura de 290°C. La temperatura del agente calefactor asciende a 340°C. En la columna (15) se enriquecen las impurezas más fácilmente volátiles, 15 la 1-cloroantraquinona y 1,8-dicloroantraquinona, en la cabeza a aproximadamente un 30 % y se extraen a través de la tubería (17) (unos 3 kg/h). El condensador (16) así como la tubería (17) se calientan con aceite portador de calor de 220°C. La columna se acciona con 20 Torr de vacío y una temperatura 20 en la cabeza de unos 280°C con una proporción de reflujo R/E = 120. En el pie se extrae la 1,5-dicloroantraquinona liberada de las impurezas de punto de ebullición más bajo a través de la tubería (18) y en el evaporador de capa delgada (20) se libera de las impurezas y productos de cracking de punto de ebullición más alto. Estas abandonan el evaporador 30

de capa delgada a través de la tubería (23). El evaporador de capa delgada (20), así como los evaporadores (19) de la columna (15), se calientan con aceite portador de calor calentado a 340°C. 32 kg/h de una 1,5-dicloroantraquinona al 99 % se obtienen a través de la extracción de destilado (22) después de condensar en el condensador (21). El evaporador de capa delgada (20) trabaja a 20 Torr de vacío y una temperatura de ebullición de 290°C. El calentamiento del condensador (21) y de la extracción (22) se efectúa por encima del punto de fusión a 260°C.

Ejemplo 5 (véase figura 2)

En forma correspondiente se puede purificar 1,8-dicloroantraquinona, obtenida de ácido antraquinon-1,8-disulfónico, por intercambio del grupo sulfo por cloro según Fischer (véase Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 7, página 589), BIOS, Final Report, 1484), con la siguiente composición:

aproximadamente un 2 % de 1-cloroantraquinona
aproximadamente un 95 % de 1,8-dicloroantraquinona
aproximadamente un 1 % de 1,5-dicloroantraquinona
aproximadamente un 1 % de tricloroantraquinona
aproximadamente un 1 % de insolubles.

80 kg/h se funden a 240°C en el tornillo sinfín de fusión (1) y a través de la tubería (2) se alimenta en forma continua al evaporador de capa delgada (3). En el pie del evaporador de capa delgada se concentran unos 6 kg/h de impurezas y residuos de mayor punto de ebullición y se extraen a través de la tubería (7) y el depósito (8). El destilado previamente purificado se alimenta a través de la tubería (6) directamente a la columna (15). El condensador (5) y la extracción de

destilado (6) se calientan a 220°C. El evaporador de capa delgada se acciona a una presión en la cabeza de 20 Torr y una temperatura de ebullición de 288°C. En la columna (15) se enriquecen las partes de más fácil volaticidad, 1-cloroantraquinona, en la cabeza a aproximadamente un 30 % y se extrae a través de la tubería (17) (unos 6 kg/h). El condensador (16) así como la tubería de destilado (17) se calientan con aceite de 220°C. La columna se acciona a una presión de 20 Torr en la cabeza, una temperatura de ebullición de 275°C y una proporción de reciclado de 50/1. En el pie se extrae la 1,8-dicloroantraquinona liberada de las impurezas de fácil ebullición a través de la tubería (18) y en el evaporador de capa delgada (20) se libera de las impurezas y productos de cracking de mayor punto de ebullición. El evaporador de capa delgada (20) así como el evaporador (19) de la columna (15) se calientan con aceite calentado a 340°C. En el pie de la columna se obtiene con 45 Torr una temperatura de ebullición de 312°C. Las impurezas (unos 6 kg/h) separadas en el evaporador de capa delgada (20) se extraen a través de la tubería (23). 62 kg/h de 1,8-dicloroantraquinona pura, al 99 %, se extraen después de condensar en el condensador (21) a 220°C a través de la tubería de destilado (22).

Ejemplo 6 (véase figura 2)

150 kg de ácido antraquinon-2-sulfónico (sal Na), (obtenida según Ullmann, Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 7, página 589; Bios Final Report 1484) se mezclan con 90 kg de cloruro potásico en 2745 litros de agua y 255 litros de ácido sulfúrico (al 96 %) a 100°C en una caldera esmaltada de 6 m³ de capacidad bajo agitación (30-40 rpm) en el plazo de 4 horas con 1200 litros de solución de clorato sódico al 10 % y se sigue agitando durante 5 horas a

100°C. A 80°C se separa por succión a través de una prensa de filtrado, se lava con agua caliente hasta que el producto de salida reaccione neutro y la torta de filtrado se seca. Se obtiene 2-cloroantraquinona de la siguiente composición:

- 5 aproximadamente un 3 % de antraquinona
aproximadamente un 95 % de 2-cloroantraquinona
aproximadamente un 1 % de 1-cloroantraquinona
aproximadamente un 1 % de insolubles.

10 Para la purificación se funden 80 kg/h, en forma
continua, con un tornillo sinfín de fusión (1) a 240°C y a
través de la tubería (2) se dosifica al evaporador de capa
delgada (3). 4 kg/h de insoluble e impurezas de mayor punto
de ebullición se extraen enriquecidas a través de la tubería
(7) y el recipiente (8). El destilado previamente purificado
15 se alimenta a través de la tubería (6) a la columna (9).
El evaporador de capa delgada se acciona a 30 Torr correspon-
diente a una temperatura de ebullición de 265°C. El calenta-
miento del evaporador de capa delgada se efectúa con aceite
portador de calor calentado a 320°C. El condensador (5) así
20 como la tubería (6) están calentadas a 220°C. En la columna
(9) se enriquece la 1-cloroantraquinona en el pié a aproxima-
damente un 15 % y se extrae a través de la tubería (12) (unos
5 kg/h). La 2-cloroantraquinona junto con la antraquinona se
alimenta a través de la tubería (11) a la columna (15) a con-
25 tinuación. La columna (9) se acciona con una presión en la ca-
beza de 30 Torr, correspondiente a una temperatura de ebulli-
ción de 266°C y una proporción de reflujo de R/E = 15/1. El
condensador (10) y la tubería (11) se calientan a 220°C. En
el pié de la columna (9) se ajusta a 45 Torr de presión una
30 temperatura de ebullición de unos 285°C. El evaporador (14)
se calienta a 340°C. En la columna (15) se enriquece la impu-

reza antraquinona de punto de ebullición más bajo a aproximadamente un 30 % y se extrae a través de la tubería (17) (unos 6 kg/h). La columna se acciona con una presión en cabeza de 30 Torr. Se presenta así una temperatura de ebullición de 5 unos 260°C. El condensador (16) y la tubería (17) se calientan a 240°C. La proporción de reflujo es R/E de 40. La 2-cloroantraquinona liberada de la antraquinona se extrae por el pié a través de la tubería (18). En el pié de la columna se presenta a 10 55 Torr una temperatura de ebullición de 286°C. El evaporador se calienta con aceite de 340°C. En el evaporador de capa delgada (20) se libera la 2-cloroantraquinona de las ulteriores impurezas y productos de cracking de punto de ebullición más alto. Estos se extraen a través de la tubería (23). 59 kg/h (2-cloroantraquinona pura al 99 %) se condensan en el condensador (21) a 15 220°C y se extraen a través de la tubería (22). El calentamiento del evaporador de capa delgada se efectúa con aceite portador de calor calentado a 340°C.

Ejemplo 7 (véase figura 1)

20 a) 530 g/h de una mezcla de cloroantraquinona de la composición

15 % de 2-cloroantraquinona

13 % de 1-cloroantraquinona

32 % de 1,6-(1,7)-dicloroantraquinona

30 % de 1,5-(1,8)-dicloroantraquinona

25 7 % de 1,4,5-tricloroantraquinona

(obtenida por mezclado correspondiente de las cloroantraquinonas obtenidas según el ejemplo 1a/1b) se funden en un tornillo de fusión (1) a 260°C y, en forma continua, se dosifican a través de la tubería (2) a un evaporador de capa delgada 30 (3) (ancho nominal 50, longitud de los rascadores 200 mm), ca

5 lentado con aceite portador de calor de 300°C . Los vahos producidos en el evaporador de capa delgada suben a una columna reforzadora (4) (ancho 50, 500 mm de altura de carga, cuerpos de relleno: anillos de alambre de mallas 4 x 4 mm), que se ha dotado de una calefacción envolvente adiabática y se condensan totalmente en el condensador (5) (punto de ebullición a 20 Torr unos 275°C). Con una proporción entre reciclado/extracción = 1/1 se extraen unos 500 g/h de producto de cabeza a través de la tubería (6) en forma de destilado. Los recipientes de destilado así como el condensador se calientan con
10 aceite portador de calor de 230°C . Por el pié del evaporador de capa delgada fluyen unos 30 g/h de residuo viscoso a través de la tubería (7) a los recipientes de producto de pié (8) calentados a 270°C .

15 b) 500 g/h del destilado obtenido en la etapa de purificación previa se dosifican, en forma continua, y líquida, a través de la tubería (6) a una columna (9) con parte de evacuación y parte reforzadora. (Columna: ancho nominal 50, evacuador: 2 m de altura de carga, 4 x 4 MDR, reforzador: 1,5 m de altura de carga 4 x 4MDR).
20

La constitución de la columna es esencialmente análoga a la disposición descrita en el ejemplo 1. Solamente la calefacción del pié se efectúa con ayuda de un evaporador de película de caída (10). Con 15 Torr de presión en la cabeza y 245°C de temperatura en la cabeza se condensa en el condensador (11) y con una proporción de reciclado de 15/1 se obtienen unos 75 g/h de una 2-cloroantraquinona al 97 %, impurificada esencialmente con 1-cloroantraquinona. (Calefacción del condensador y de las salidas (12) unos 220°C). 425 g/h de producto de pié con un contenido en 2-cloroantraquinona de
25
30 0,5 % salen con 30 Torr de presión en el pié y 292°C de tem-

peratura de ebullición a través de la tubería (13) y el filtro (14) a la columna siguiente (15). Con el filtro (14) se extraen del producto los productos de cracking que se forman durante el proceso.

5 c) En la columna (15), en principio igual, en la que previamente se obtuvo 2-cloroantraquinona, se dosifican unos 425 g/h del producto de pie previamente obtenido en forma líquida a 250°C. En lugar de los 2 m de altura de carga previamente necesitados como evacuador se necesitan ahora, sin embargo,
10 sólo una altura de carga de 1 m. Con una presión en la cabeza de 20 Torr y 263°C de temperatura de ebullición se obtiene con una proporción de reflujo de 12/1 aproximadamente 65 g/h de 1-cloroantraquinona al 97 %, impurificada con 2-cloroantraquinona y los isómeros 1,6-, 1,7-dicloroantraquinona. El condensador (16) y la extracción del destilado (17) están calentados con aceite portador de calor de unos 180°C. La columna
15 se calienta a través de un evaporador (18). Como producto de pie se obtienen unos 360 g/h a 30 Torr y 300°C de temperatura del pie a través de la tubería (19) y se libera en una etapa de purificación intermedia (evaporador de capa delgada (20)) de los productos de alto punto de ebullición y no capaces de ser destilados. El producto, compuesto esencialmente de los isómeros dicloro-antraquinona con un 0,5 % de 1-cloroantraquinona como impureza de fácil ebullición, se alimenta a través
20 de la tubería (21) a la siguiente columna (22).

25 d) El producto de pie previamente obtenido se separa ahora en una columna considerablemente más larga (22) (reforzador 2 m, evacuador 3 m; diámetro de la columna 70 mm) en las mezclas de isómeros 1,6- y 1,7- así como 1,5- y 1,8-dicloroantraquinonas. Unos 360 g/h se alimentan a la columna a 260°C. A 10 Torr
30

de presión en la cabeza y 262°C de temperatura en la cabeza y una proporción de reciclado de $R/E = 30/1$ se obtienen unos 168 g/h de una mezcla de isómeros de 1,6- y 1,7-dicloroantraquinona. (Calentamiento del condensador (23) y de la extracción del destilado (24) a unos 220°C , del evaporador (25) a 325°C). Como producto de pié se conducen a 32 Torr y 308°C de temperatura del pié unos 192 g/h de mezcla de isómeros 1,5- y 1,8-dicloroantraquinona, impurificada con 1 % de 1,6- y 1,7-dicloroantraquinona, así como aproximadamente un 25 % de tricloroantraquinona y componentes de punto de ebullición más alto, a través de la tubería (26) (calentada a 280°C) y el filtro (27) a la columna siguiente (28).

e) Del producto de pié anteriormente obtenido se alimentan ahora unos 192 g/h a una columna (28) con una parte reforzada de 1 m y una parte evacuadora de 2 m a 270°C . Con una presión en la cabeza de 10 Torr y una temperatura de ebullición de 280°C y una proporción de reciclado de $R/E = 4/1$ se obtienen unos 149 g/h de una mezcla al 94 % de los isómeros 1,5- y 1,8-dicloro-antraquinona. El calentamiento del condensador (29) y de la extracción del destilado (30) se efectúa a 230°C . Con una presión el pié de 22 Torr y una temperatura de ebullición de 310°C (evaporador (31) calentado a 340°C) se extrae una mezcla del pié (43 g/h), que, además de dicloroantraquinonas y componentes de punto de ebullición más alto, contiene aproximadamente un 50 % de 1,4,6- y 1,4,5-tricloroantraquinona. Calentamiento de la salida del pié (32) a unos 280°C .

De este producto se puede obtener a través del evaporador de capa delgada (33), columna de refuerzo (34) unos 20 g/h de destilado, condensado en el condensador (35) a una presión de cabeza de 10 Torr y 285°C de temperatura en la ca-

5 beza a través de la extracción (33): las impurezas de punto de ebullición más alto y los residuos se extraen a través de la tubería (37). El destilado se compone en un 92 % de isómeros de tricloroantraquinona con aproximadamente un 8 % de impurificación con los isómeros 1,5- y 1,8-dicloroantraquinona.

10 Al emplear una mezcla de isómeros de dicloroantraquinona libre de monocloroantraquinona se conduce el producto en bruto previamente purificado en el evaporador de capa delgada evitando la columna (9) y (15) a través de la tubería (38) directamente a la columna (22). Como producto de alimentación se puede emplear, por ejemplo, la mezcla indicada en el ejemplo 8a.

Ejemplo 8

15 a) En un recipiente de reacción de vidrio, dotado de envolvente doble, previamente calentado a 240°C (longitud: 450 mm; diámetro interior: 80 mm), dotado de una frita en el fondo (porosidad = D2) se funde una mezcla de 1400 g de dicloroantraquinonas (56 % de 1,6-(1,7)-isómeros y 44 % de 1,5-(1,8)-isómeros; obtenida por destilación según el ejemplo 1) y 20 600 g de una mezcla de dinitroantraquinona, tal y como se obtiene, por ejemplo, como residuo en la dinitración de antraquinona (véase ejemplo 8c) bajo introducción de nitrógeno y alimentación de calor (calentamiento por termostato de circuito). En esta fusión se introduce cloro (48 l/h) hasta que ya 25 no se desarrollen más gases nitrosos y en el cromatograma de capa delgada no se puedan dinitroantraquinonas (unos 80 minutos).

30 La fusión de reacción se vierte sobre una chapa de esmalte y se desmenuza después de solidificar. Se obtiene una dicloroantraquinona compuesta de

56 % de 1,6-(1,7)-isómeros y
44 % de 1,5-(1,8)-isómeros.

5 b) 1000 g de esta mezcla se introducen en el matraz del aparato de ensayo descrito en el ejemplo 1, pero prolongado en 1 m de altura de relleno y se rectifica con un vacío en cabeza de 5 Torr y una proporción de reciclado de 30/1. Se logra obtener los siguientes productos:

10 1. Fracción principal a una temperatura en la cabeza de 245°C = 452 g de una mezcla al 94 % de 1,6- y 1,7-dicloroantraquinona

1. Fracción intermedia = 210 g de un 48 % de mezcla de 1,6- y 1,7- y un 52 % de mezcla de 1,5- y 1,8-dicloroantraquinona

2. Fracción principal = 198 g de una mezcla al 92 % de 1,5- y 1,8-dicloroantraquinona (residuo: 140 g).

15 La fracción intermedia se puede volver a emplear y destilar. La temperatura en el matraz asciende desde, inicialmente, 290°C a 315°C al final de la destilación (a unos 25 Torr).

20 c) La mezcla de dinitroantraquinona empleada en el ejemplo 8a se puede obtener, por ejemplo, como sigue:

25 En 1,2 litros de HNO_3 al 98 % se introducen, a 40°C, 300 g de antraquinona al 99 %. Se agita durante 3 horas a 40-42°C y ulteriormente durante una hora a 65-70°C. El producto de reacción se separa por succión. Se obtiene la torta de filtrado I y el filtrado I.

La torta de filtrado I se agita con 300 cc de HNO_3 (al 98 %) durante una hora a 65-70°C, se agita en frío durante 2 horas, se separa por succión y se lava con HNO_3 (al 98 %). Se obtiene una torta de filtración húmeda y un extracto.

La torta de filtración lavada neutro y secada da 129,4 g de 1,5-dinitroantraquinona. Del filtrado I se separa por destilación, a 60-70°C, tanto HNO₃ hasta que quede un 75 % en peso de residuo. Se sigue agitando durante 2 horas, se separa por succión y se lava con HNO₃ al 80 %. Se obtiene la torta de filtración II y el filtrado II. La torta de filtración lavada neutro y secada da 65 g de 1,8-dinitroantraquinona.

El filtrado II se reúne con el extracto de arriba y se separa por destilación tanto ácido nítrico, de manera que quede un 65 % en peso de residuo. Se agita durante 2 horas en frío, se separa por succión, se lava con HNO₃ (al 80 %). Se obtienen las tortas de filtración III y el filtrado III.

La torta de filtración III se compone de 1,5- y 1,8-dinitroantraquinona. El filtrado III se evapora a 60°C en vacío parcial hasta sequedad. Quedan 136,2 g de una mezcla de dinitroantraquinona, que como componentes principales contiene 1,5-, 1,6-, 1,7- y 1,8-dinitroantraquinona.

NOTA :-

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 solicitud de patente presentada en Alemania, bajo los números P 24 58 022.1, de fecha de 7 de diciembre de 1.974, y número P 25 31 929.3, de fecha de 17 de julio de 1.975, 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, so-

20
25
30

bre: PROCEDIMIENTO PARA ENRIQUECER DISTINTAS HALÓGENOANTRAQUINONAS; caracterizándose por lo siguiente:

5 1.- Procedimiento para enriquecer distintas halógenoantraquinonas y/o mezclas de di- y/o trihalógenoantraquinonas binarias de mezclas de halógenoantraquinonas, caracterizado porque las mezclas de halógenoantraquinona se someten a una destilación en vacío fraccionada, en caso dado de varias etapas.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las mezclas de halógenoantraquinona se destilan en una columna de rectificación calentada, cuya eficacia corresponde a 20 - 50 etapas teóricas con un vacío en la cabeza de 5 a 25 Torr y una proporción entre reciclado y extracción de 5/1 a 50/1.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea una columna de rectificación calentada adiabáticamente.

20 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como mezclas de halógenoantraquinonas se emplean mezclas de cloroantraquinonas.

25 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como mezclas de halógenoantraquinona se emplean mezclas de cloroantraquinona, que se obtienen por reacción de cloro o ácido clorhídrico o bien de sus sales sobre lejías madre, tal y como se obtienen en la mono- o disulfuración industrial de antraquinona.

30 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como mezclas de halógenoantraquinona se emplean mezclas de cloroantraquinona, que se obtienen por la reacción de cloro sobre fusiones, suspensiones o soluciones

Pej

en disolventes orgánicos estables al cloro de nitroantraquinonas, especialmente aquéllas que se pueden aislar de las leñas madre de la mono- o dinitración industrial de antraquinona.

5 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como mezclas de halógenoantraquinonas se emplean aquéllas que contienen principalmente 1-cloroantraquinona y/o 2-cloroantraquinona y/o 1,5-dicloroantraquinona y/o 1,8-dicloroantraquinona.

10 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las mezclas de halógenoantraquinona se libran de las impurezas que no se evaporan por la destilación.


15 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque mezclas de halógenoantraquinona se emplean mezclas de cloroantraquinonas, que se obtienen en la reacción de cloro sobre fusiones de 1-nitroantraquinona industrial.

20 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se destilan principalmente mezclas compuestas de 1-cloroantraquinona a temperaturas que se encuentran entre 80 a 100°C por encima del punto de fusión de estas mezclas.

21 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la destilación se efectúa en forma continua.

25 12.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque entre cada etapa los productos del pie se liberan por evaporación o filtrado de los productos de descomposición.

30 13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la destilación de las mezclas de halógenoantraquinonas, que contienen mono-, di- y tricloroantraquinonas, se efectúa en forma continua en una cascada de columnas, de



manera que en la primera etapa se obtenga 2-cloroantraquinona, en la segunda etapa 1-cloroantraquinona, en la tercera etapa 1,6-(1,7)-dicloroantraquinona y en la cuarta etapa 1,5-(1,8)-dicloroantraquinona, a través de la cabeza de columna correspondiente y del pié de la cuarta columna se obtenga, mediante un evaporador de película, la 1,4,5- (1,4,6-)tricloroantraquinona.

14.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque las impurezas no evaporables se eliminan por una destilación a temperaturas que se encuentran entre 30 a 50°C por encima del punto de fusión de la mezcla de halógenoantraquinona.

15.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las halógenoantraquinonas se enriquecen a purzas de, como mínimo, un 95 %.

16.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como mezclas binarias se enriquecen aquéllas de 1,5- y 1,8-dicloroantraquinona.

17.- Procedimiento según la reivindicación 1 para el tratamiento de aguas residuales, que contienen ácidos antraquinonsulfónicos, caracterizado porque los ácidos antraquinonsulfónicos se transforman, por reacción de cloro o de ácido clorhídrico o bien de sus sales sobre las aguas residuales, en las correspondientes cloroantraquinonas, éstas se separan, se lavan con agua y se someten a la destilación en vacío fraccionada.

18.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque se emplean aquellas aguas residuales, que se obtienen por la α -mono- o disulfuración catalizada con mercurio de la antraquinona.

19.- Procedimiento según la reivindicación 1 para la obtención de cloroantraquinonas puras mediante tratamiento de correspondientes nitroantraquinonas en sustancia con cloro elemental, caracterizado porque se presenta la fusión de una mezcla de una nitroantraquinona o de una mezcla de nitroantraquinona y una cloroantraquinona o de una mezcla de cloroantraquinona, donde la proporción de la cloroantraquinona, que sirve como diluyente, asciende, como mínimo, a un 10 % en peso, sobre esta fusión se deja actuar el cloro a 180 - 300°C y las cloroantraquinonas obtenidas se someten a la destilación en vacío fraccionada.

20.- Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque como mezclas de nitroantraquinona se emplean así llamados productos de pie de la mono- o dinitración industrial de antraquinonas.

21.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque los componentes de una mezcla binaria de 1,5- y 1,8-dicloroantraquinona se enriquece mediante una ulterior rectificación en vacío con breves tiempos de residencia a un 80 - 92 % y, en caso dado, se concentran según otro procedimiento de separación.

22.- Procedimiento para enriquecer distintas halógenoantraquinonas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 35 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12 ABR. 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. L. POMER ACEBO Y COMEJ
p. r. Enador L. Costa Fernández