

143876

Int. COFC

PATENTE DE INVENCION

Le A. 16 215-Sp.

18 ENE. 1977

CONCEDIDA

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE 1-NITROANTRAQUINONA
PURA.

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

En la publicación alemana DOS 2.343.978 se describe
un procedimiento para la obtención de 1-nitroantraquinona
pura, que se caracteriza porque antraquinona se nitra en áci
do nítrico, como mínimo al 90 %, a una temperatura de, como
5 mínimo, 0°C, especialmente, como mínimo, 45°C, preferentemente

a 55-75°C, y con proporciones molares entre ácido nítrico y antraquinona inferiores a 20 : 1, especialmente 6 : 1 hasta 15 : 1, la reacción se interrumpe con una transformación de antraquinona de, como mínimo, un 50 %, especialmente a un 80-
5 100 %, enfriándose la mezcla de reacción a temperaturas inferiores a 30°C y/o ajustándose la fracción molar del ácido nítrico, por ejemplo, mediante adición de agua y/o separación por destilación de ácido nítrico a un valor inferior a 0,86, la 1-nitroantraquinona se precipita ajustando la fracción mo-
10 lar del ácido nítrico a continuación por separación por destilación de ácido nítrico y/o por dilución con agua y/o por adición de ácido nítrico diluido a un valor de 0,7 - 0,4 y/o reduciendo la temperatura a menos de 20°C, la 1-nitroantraqui-
15 nona precipitada se separa y se somete a una destilación en vacío, en caso dado en presencia de disolventes estables a la destilación e inertes con respecto a las nitroantraquinonas, que hierven entre 100 y 350°C.

Aquí y a continuación significa fracción molar siempre aquélla del ácido nítrico en la correspondiente mezcla to-
20 tal según la siguiente ecuación

$$\gamma_{\text{HNO}_3} = \frac{n_{\text{HNO}_3}}{\left(n_{\text{HNO}_3} + n_{\text{N}} + n_{\text{H}_2\text{O}} \right)}$$

n = número de moles

N = derivados de nitroantraquinona y antraquinona.

Lo desventajoso en este procedimiento es que se pue-
25 den presentar proporciones molares entre ácido nítrico y antraquinona y/o nitroantraquinona, que hacen necesarias unas determinadas medidas técnicas de procedimiento y técnicas de seguridad y que, por lo tanto, bajo circunstancias pueden implicar considerable gasto adicional. La presente invención

tiene como base el cometido de evitar estas desventajas.

Se ha descubierto ahora un procedimiento para la obtención de 1-nitroantraquinona pura, que se caracteriza por que la antraquinona se nitra en ácido nítrico, como mínimo al 85 %, a temperaturas desde -20° hasta 65°C con proporciones molares entre ácido nítrico y antraquinona superiores a 20 : 1, la reacción se interrumpe al alcanzarse una transformación superior al 50 %, especialmente desde un 80 a 100 %, enfriando la mezcla de reacción a temperaturas inferiores a 20°C y/o ajustando la fracción molar del ácido nítrico mediante adición de agua, adición de ácido nítrico diluido y/o separación por destilación de ácido nítrico concentrado a un valor inferior a 0,86, la 1-nitroantraquinona se precipita entonces ajustando la fracción molar del ácido nítrico por separación por destilación de ácido nítrico y/o por dilución con agua y/o por adición de ácido nítrico diluido a un valor de 0,7 - 0,4, y/o reduciendo la temperatura a menos de 20°C , la 1-nitroantraquinona precipitada se separa y se somete a una destilación en vacío, en caso dado en presencia de disolventes estables a la destilación e inertes con respecto a la nitroantraquinona, que hierven entre 100 y 350°C .

Como temperaturas preferentes, bajo las cuales se realiza la nitración, entran en consideración temperaturas desde -10 a $+35^{\circ}\text{C}$. Como proporciones molares entre ácido nítrico : antraquinona por encima de 20 : 1 entran en consideración todas las proporciones molares hasta 500 : 1, dándose preferencia a proporciones molares entre ácido nítrico y antraquinona entre 25 a 100 : 1. Tienen aquí especial preferencia las proporciones molares desde 30 a 80 : 1.

La nitración se puede realizar en dispositivos de

reacción usuales, tales como tubos de flujo, cascadas de calderas o calderas en forma de trabajo continua o discontinua. Para lograr con un procedimiento continuo un rendimiento en 1-nitroantraquinona lo más grande posible debiera, en el caso del tubo de flujo, lograrse una corriente de tapón destacada o bien índices según Reynold de más de 2300, en el caso de la cascada o caldera un espectro de residencia ideal. La reacción debiera realizarse ventajosamente en forma adiabática o bien parcialmente adiabática, pero también se puede realizar, naturalmente, en forma isotérmica.

La parada de la reacción depende de la fracción molar del ácido nítrico en la mezcla y también de la temperatura. Con temperaturas más altas se deben de ajustar, por lo tanto, fracciones molares más bajas que con temperaturas bajas.

Se nitra con una proporción molar superior a 20 : 1. La parada de la nitración se puede lograr, por ejemplo, ajustando mediante rápida separación por destilación de ácido nítrico concentrado una proporción molar más baja y, en caso dado mediante refrigeración, unas temperaturas determinadas. Por ejemplo, se pueden ajustar para ello las siguientes condiciones:

Proporción molar	Temperatura	Fracción molar
19 : 1	como máximo -5°C	0,871
15 : 1	como máximo $+5^{\circ}\text{C}$	0,847
10 : 1	como máximo $+15^{\circ}\text{C}$	0,793
6 : 1	como máximo $+30^{\circ}\text{C}$	0,694

Con temperaturas más altas se ajustarán fracciones

molares más bajas, por ejemplo, como sigue:

	Temperatura	Proporción molar	Fracción molar	Concentración de ácido
5	65°C	18 : 1	0,615	86 %
	45°C	18 : 1	0,692	90 %
	25°C	18 : 1	0,758	93 %
10	65°C	10 : 1	0,702	91,5 %
	45°C	10 : 1	0,744	93,5 %
	25°C	10 : 1	0,791	95,5 %
	65°C	5 : 1	0,733	95,5 %
	45°C	5 : 1	0,754	96,5 %
	25°C	5 : 1	0,775	97,5 %

15 La concentración de ácido se obtiene de la fracción molar mediante la ecuación indicada inicialmente para la fracción molar.

20 Si la nitración se para, por ejemplo, mediante adición de agua y/o por separación por destilación del ácido nítrico, se pueden ajustar entonces, por ejemplo, las siguientes condiciones:

	Proporción molar	Temperatura	Fracción molar	Concentración de ácido
25	112 : 1	25°C	0,76	92 %
	54 : 1	65°C	0,65	87 %
	45 : 1	50°C	0,78	93 %
	40 : 1	40°C	0,72	90,5 %
	25 : 1	65°C	0,59	84 %

En forma similar a la parada de la reacción depende

también la operación de purificación unida a la cristalización de la temperatura y de la fracción molar del ácido nítrico en la mezcla de nitración. Como el ácido nítrico a temperaturas más altas tiene una presión de vapor relativamente grande, pudiera ser conveniente separar el cristalizado a temperatura ambiente o a temperaturas $\leq 30^{\circ}$. Las cantidades de ácido nítrico necesarias para la operación de pureza y la concentración depende de qué impurezas y en qué cantidad se han de separar éstas. Si, por ejemplo, de la mezcla de nitroantraquinona, obtenida según la presente invención, se han de separar un 10 % en peso (5 % en peso) de antraquinona, entonces se pueden ajustar, por ejemplo, las concentraciones de ácido a aproximadamente un 93 % (82 %), 84 % (78 %), 80 % (76 %) ó 76 % (72 %) y, en forma correspondiente, las fracciones molares a $\chi_{\text{HNO}_3} = 0,69 (0,53), 0,58 (0,49), 0,52 (0,47) \text{ ó } 0,46 (0,42)$.

En forma similar vale también, naturalmente, para la separación de 2-nitroantraquinona de tales mezclas de nitroantraquinona. Si, por ejemplo, se han de separar aproximadamente un 8 % en peso de 2-nitroantraquinona y menos de un 3 % en peso de antraquinona, entonces se han de ajustar, por ejemplo, para concentraciones de ácido de aproximadamente un 80 %, 78 %, 76 % ó 72 %, fracciones molares de $\chi_{\text{HNO}_3} = 0,51; 0,49; 0,47 \text{ ó } 0,42$.

Para soportar solamente una pérdida por separación lo más reducida posible de 1-nitroantraquinona se deberán ajustar, para concentraciones de ácido relativamente altas, fracciones molares grandes, es decir, pequeñas proporciones molares. Por lo tanto, con concentraciones de ácido relativamente bajas se deben ajustar fracciones molares pequeñas, es

decir, grandes proporciones molares.

La pérdida por separación en 1-nitroantraquinona resulta, en el procedimiento de la presente invención, más pequeña contra mayor sea la cantidad de ácido nítrico diluido correspondiente. Grandes cantidades de ácido nítrico diluido son, sin embargo, por lo general antieconómicas, ya que el ácido nítrico se ha de destilar y, en caso dado, concentrar de nuevo. Se ha demostrado, sin embargo, que se obtiene 1-nitroantraquinona suficientemente pura para la siguiente etapa del procedimiento, si para la cristalización y la purificación con ello unida se emplea ácido nítrico al 90 - 72 % y las fracciones molares se ajustan, en forma correspondiente, a valores entre $\gamma_{\text{HNO}_3} = 0,70$ y $0,42$.

Para parar la reacción y la ulterior operación de purificación se obtienen, para el procedimiento de la presente invención, las siguientes posibilidades de combinación:

Si la reacción se para mediante adición de poca agua y/o por separación por destilación de ácido nítrico y/o por enfriamiento de la mezcla de reacción; entonces, mediante adición de agua y/o ácido nítrico diluido y/o por separación por destilación de ácido nítrico se puede ajustar la fracción molar necesaria para la precipitación de 1-nitroantraquinona.

Si por separación por destilación se alcanza una proporción molar de los productos de nitración y de la antraquinona sin reaccionar con respecto al ácido nítrico de $\leq 12 : 1$ o si con estas proporciones molares se efectúa la nitración, entonces se puede separar la 1-nitroantraquinona precipitada a temperaturas de $\leq 15^{\circ}\text{C}$ de los productos secundarios que se encuentran en el filtrado. Estos productos secundarios

se pueden precipitar casi totalmente del filtrado, si se ajusta una fracción molar inferior a 0,4, por ejemplo, diluyendo con agua o mediante separación por destilación parcial o completa del ácido nítrico. Esta mezcla de los productos secundarios precipitada y separada en la forma usual contiene casi la totalidad de 2-nitroantraquinona. Esta se puede aislar en forma relativamente pura, si la precipitación arriba descrita se efectúa en forma fraccionada. El ácido nítrico liberado de los productos orgánicos se puede reciclar al proceso, por ejemplo, después de concentrar o como diluyente.

La 1-nitroantraquinona precipitada del ácido nítrico según el procedimiento de la presente invención se obtiene en forma cristalina y se puede separar por filtración con relativa facilidad (por ejemplo, a través de un filtro giratorio, plano o de presión). La torta de filtración se puede lavar neutro con agua en la forma usual después de un breve lavado ulterior con ácido nítrico diluido, y secar o bien liberar directamente, en caso dado en vacío, del ácido nítrico (por ejemplo, secador de corriente o de contacto). La 1-nitroantraquinona así secada se somete entonces a una destilación en vacío, especialmente a una rectificación.

La realización de esta destilación en vacío se efectúa aquí en forma conocida.

Las temperaturas y presiones indicadas a continuación reflejan las condiciones en la cabeza del aparato de destilación.

La destilación se efectúa aquí entre 200 y 400°C a 0,5 - 100 Torr, especialmente a 235 hasta 330°C y 1,5-50 Torr, preferentemente a 245 - 315°C y 2,5 - 35 Torr. La realización se puede efectuar tanto en forma discontinua como también con

tínua. Ha demostrado ser muy especialmente favorable el realizar la destilación a temperaturas entre 265 y 300°C y un vacío de 5 a 20 Torr.

5 Una variante especial del procedimiento de la presente invención consiste en destilar el producto previamente purificado junto con un disolvente, que hierva a 100 - 300°C, que sea estable bajo las condiciones de la destilación e inerte con respecto al producto, por ejemplo, hidrocarburos de alto punto de ebullición o aceites de silicona, bajo las condiciones arriba mencionadas y separar la 1-nitroantraquinona
10 cristalizada del condensado según procedimientos conocidos.

El procedimiento de la presente invención se puede realizar, por ejemplo, en forma de las siguientes variantes:

Variante 1

15 La nitración se para alimentando toda la mezcla de reacción a un evaporador, por ejemplo, un evaporador de capa delgada de contacto o bien un evaporador de película de caída, y se separa por destilación la parte de ácido nítrico necesaria, convenientemente con rapidez, y la mezcla que se encuentra en el pie se enfría en un dispositivo de cristalización
20 bien a temperatura inferior a 15°C y/o mediante adición de agua o ácido nítrico diluido se precipita la 1-nitroantraquinona y se separa en un dispositivo separador. Del filtrado se pueden precipitar los productos secundarios allí disueltos
25 bien diluyendo con agua o por separación por destilación del ácido nítrico. El ácido nítrico liberado de los productos orgánicos se puede separar a través de una columna en un ácido nítrico de alto y de bajo porcentaje, pudiéndose emplear el ácido nítrico de alto porcentaje, de nuevo, para la nitración
30 y el ácido nítrico de bajo porcentaje para la cristalización.

La 1-nitroantraquinona precipitada se libera del ácido nítrico, especialmente mediante un secado directo, en caso dado bajo presión más reducida, y se somete a una rectificación de alto vacío.

5 Variante 2

La nitración se para en un grupo enfriador según las proporciones molares mediante enfriamiento a temperaturas inferiores a 25°C. Mediante dilución a continuación de la mezcla de reacción con agua y/o ácido nítrico diluido y/o enfriando la mezcla de reacción a menos de 15°C se precipita la 1-nitroantraquinona y se separa en un dispositivo separador. La ulterior purificación de la 1-nitroantraquinona y la elaboración del filtrado se efectúan según la variante 1.

15 Variante 3

La nitración se interrumpe en un aparato mezclador mediante adición de poca agua o ácido nítrico diluido. A continuación se lleva la mezcla de reacción mediante adición de ácido nítrico diluido o ulteriores cantidades de agua y/o por separación por destilación de cantidades correspondientes de ácido nítrico a una fracción molar inferior a 0,7. La 1-nitroantraquinona precipitada se separa. La ulterior purificación de la 1-nitroantraquinona y la elaboración del filtrado se efectúa como descrito bajo la variante 1. Naturalmente, también es posible una combinación de estas variantes.

25 Se ha descubierto que según el procedimiento de la presente invención se puede obtener una 1-nitroantraquinona, que tiene una pureza del 99 % y más.

Según el procedimiento de la presente invención no se presentan proporciones molares especialmente costosas des-

de el punto de vista de seguridad entre el ácido nítrico y antraquinona y/o nitroantraquinona.

En los ejemplos siguientes proporción molar significa siempre aquella del ácido nítrico : antraquinona. Si no se indica otra cosa, el producto cristalizado se separa a temperatura ambiente. El rendimiento se refiere siempre a la antraquinona empleada. Las indicaciones de temperatura se realizan siempre en °C. Todos los ensayos efectuados en forma discontinua y aquí descritas se pueden realizar, asimismo, en forma continua.

Ejemplos

(1) 20,8 g de antraquinona se agitan en 2,15 litros de ácido nítrico al 98 % durante 42 minutos a -20°C . Después se agregan muy rápidamente 255 g de hielo y, por destilación, se separan 1,72 litros de ácido nítrico al 98 % (ácido de cristalización 70 %, $\gamma = 0,40$). El producto precipitado se separa por filtración, se lava con poco ácido nítrico al 70 %, se seca en vacío y a 6 Torr y una temperatura en la cabeza de 267°C se destila fraccionadamente. Se obtienen 21,5 g de 1-nitroantraquinona 100 % pura (85 % de la teoría).

(2) 20,8 g de antraquinona se agitan a -10°C en 851 cc de ácido nítrico al 98 % durante 15 minutos. Después se separan por destilación muy rápidamente 634 cc de ácido nítrico al 98 % en vacío a -10°C y se agregan 108,3 cc de agua (ácido de cristalización 73 %, $\gamma = 0,43$). El producto cristalizado se separa por filtración, se lava con poco ácido nítrico al 70 %, se seca en vacío y se destila a 5 Torr y 264°C de temperatura en la cabeza. Se obtienen 20,0 g de 1-nitroantraquinona con una pureza del 99,6 % (78,7 % de la teoría).

5 (3) 20,8 g de antraquinona se agitan a -10°C en 425,2 cc de ácido nítrico al 98 % durante 19 minutos. Después se separan por destilación 395,8 cc de ácido nítrico al 98 % muy rápidamente en vacío a -10°C y se agregan 69,5 cc de ácido nítrico al 70 % (ácido de cristalización 76,7 %, $\gamma = 0,47$).

Después de filtrar, lavar con poco ácido nítrico al 70 % y secar se destila a 10 Torr y 282°C de temperatura en la cabeza:

10 19,9 g de 1-nitroantraquinona con una pureza del 99,6 % (78,3 % de la teoría).

15 (4) 208 g de antraquinona se nitran en 851 cc de ácido nítrico al 98 % a -10°C durante 500 minutos. Después se separan por destilación en vacío rápidamente 490 cc de ácido nítrico al 98 %. El producto precipitado mediante adición de 1,44 litros de ácido nítrico al 70 % se separa por filtración (ácido de cristalización 75 %, $\gamma = 0,45$), se lava con poco ácido nítrico al 75 %, se seca a $140 - 180^{\circ}\text{C}$ bajo presión normal y se destila a 5 Torr y 263°C de temperatura de cabeza. Se obtienen
20 161 g de 1-nitroantraquinona con una pureza del 99 % (63,0 % de la teoría).

25 (5) 208 g de antraquinona se nitran en 2,13 litros de ácido nítrico al 98 % a 0°C en el plazo de 17 minutos. Después de enfriar a -20°C se para la reacción y el producto precipitado mediante adición de 1,12 litros de agua (ácido de cristalización 72 %, $\gamma = 0,42$) se separa por filtración a temperatura ambiente, se lava con ácido nítrico al 74 %, se seca y se destila a una temperatura de cabeza de 274°C y 7 Torr:
191 g de 1-nitroantraquinona con una pureza del 99 % (74,7 % de la teoría).

(6) 20,8 g de antraquinona se nitran en 2,15 litros de ácido nítrico al 98 % durante 20 minutos a -20°C . Mediante adición de 635 cc de ácido nítrico al 70 % se interrumpe la reacción a -20°C . El producto precipitado durante la rápida separación por destilación efectuada en vacío de 2,144 litros de ácido nítrico al 98 % se separa por filtración a temperatura ambiente (ácido de cristalización 70 %, $\gamma = 0,40$) y se destila a 25 Torr y una temperatura en la cabeza de 250°C /temperatura en el pié 308°C . En el pié se obtienen 17,5 g de 1-nitroantraquinona con una pureza del 99,8 % (69 % de la teoría).

La mezcla de 1-nitroantraquinona y antraquinona obtenida como destilado se puede emplear de nuevo para la nitración.

(7) Una mezcla enfriada a -10°C de 2,08 kg de antraquinona y 17,02 litros de ácido nítrico al 98 %/hora se hace reaccionar, en forma continua, en un tubo de flujo con un tiempo de residencia de 7,5 minutos a una temperatura de $+20^{\circ}\text{C}$. Para parar la reacción se conduce la mezcla de reacción inmediatamente después de abandonar el reactor a un evaporador (por ejemplo, evaporador de capa delgada, de circulación o de película de caída), donde en vacío se separan por destilación 13,8 litros/hora de ácido nítrico al 99 %. Mientras el ácido nítrico separado por destilación se vuelve a emplear para la nitración, llega el producto del pié a un recipiente de cristalización, donde se le agregan por hora 5,1 litros de ácido nítrico al 70 % (ácido de cristalización 79,4 %, $\gamma = 0,51$). El producto cristalizado se separa con ayuda de un filtro giratorio de presión o filtro plano (por ejemplo, una centrifuga), después de un breve lavado ulterior a continuación con ácido nítrico al 70 % se libera en vacío del ácido nítrico, se funde y a 5 Torr y una temperatura en la cabeza de 269°C

se somete a una rectificación en vacío.

Los derivados de antraquinona disueltos en la lejía madre se liberan por separación por destilación del ácido nítrico, el ácido nítrico que sale por la cabeza se rectifica.

5 El ácido nítrico al 99 % se emplea para la nitración, el ácido nítrico al 70 % para la cristalización (o bien se concentra).

(8) 20,8 g de antraquinona se nitran a 65°C durante 130 minutos en 387,8 cc de ácido nítrico al 88 %. Después de agregar 10 467,6 cc de ácido nítrico al 70 % se para la reacción. El producto cristalizado por separación por destilación de 220 cc de ácido nítrico al 100 % y enfriar a temperatura ambiente (ácido de cristalización 70 %, $\gamma = 0,4$) se separa por filtración, se lava con ácido nítrico al 70 % y después de un secado 15 en vacío se destila a 8 Torr y 273°C de temperatura de cabeza:

17,8 g de 1-nitroantraquinona con una pureza del 99,2 % (69,8 % de la teoría).

N O T A .-

20 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 25 corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania, bajo el número P 24 61 648.6, de fecha de 27 de diciembre de 1.974, 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 30 que se solicita Patente de Invención por 20 años en España,

sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE 1-NITROANTRAQUINONA PURA; caracterizándose por lo siguiente:

5 1.- Procedimiento para la obtención de 1-nitroantraquinona pura, caracterizado porque antraquinona se nitra en ácido nítrico, como mínimo al 85 %, a temperaturas entre -20 y +65°C y proporciones molares entre ácido nítrico y antraquinona superiores a 20 : 1, la reacción se interrumpe con una transformación superior al 50 %, enfriando la mezcla de reacción a temperaturas inferiores a 20°C y/o ajustando la fracción molar del ácido nítrico en la mezcla de reacción a un valor inferior a 0,86, precipitando la 1-nitroantraquinona a continuación, ajustando la fracción molar del ácido nítrico a un valor de 0,7 - 0,4 y/o reduciendo la temperatura a menos de 20°C, la 1-nitroantraquinona precipitada se separa y se somete a una destilación en vacío.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se nitra a temperaturas entre -10 y +35°C.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque se nitra con proporciones molares entre ácido nítrico y antraquinona de 25 a 100 : 1.

20 4.- Procedimiento para la obtención de 1-nitroantraquinona pura, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid 26 DIC. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GÓMEZ ACEBO Y MUDET
Firmador L. Gómez Fernández

