



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 284 852**

51 Int. Cl.:
C07C 15/28 (2006.01)
C07C 7/14 (2006.01)
C07D 209/84 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02719713 .6**
86 Fecha de presentación : **23.01.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1353890**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **22.10.2003**

54 Título: **Obtención de antraceno y carbazol mediante cristalización en estado fundido.**

30 Prioridad: **24.01.2001 DE 101 03 208**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.11.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.11.2007

73 Titular/es: **Rütgers Chemicals AG.**
Kekulestrasse 30
44579 Castrop-Rauxel, DE

72 Inventor/es: **Büttner, Thomas, W.;**
Knips, Ulrich;
Stolzenberg, Konrad;
Talbiersky, Jörg;
Fuhrmann, Edgar;
Alsmeier, Friedhelm;
Bergins, Wolfgang;
Giertler, Siegfried;
Scholl, Dietmar;
Vierhaus, Bernd;
Dialer, Klaus;
Bischof, Rudolf y
Nikzad, Ali

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Obtención de antraceno y carbazol mediante cristalización en estado fundido.

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de carbazol y antraceno mediante la cristalización en estado fundido.

El carbazol es un producto intermedio para la producción de colorantes, pigmentos, plaguicidas y polímeros. Las aplicaciones más importantes del carbazol son la producción de violeta 23 y de azul hidrona R. El pigmento violeta 23 destaca por una alta intensidad de color y estabilidad a la luz. Es la base para la producción de tintas de imprenta y lacas para automóviles, así como para la coloración de plásticos como cloruro de polivinilo. El azul hidrona R es un importante colorante estable a la luz, que es excelentemente apropiado para teñir telas de algodón. El antraceno, después de la oxidación para formar antraquinona es material de partida para la producción de colorantes antraquinónicos cuyas propiedades de fijeza se consideran muy buenas. Desde el comienzo de la química de los colorantes, además de los azocolorantes, constituyen la clase de colorantes más importante.

La obtención de antraquinona y carbazol, a partir del aceite de antraceno del alquitrán de hulla, por cristalización y destilación en fase gaseosa, está descrita en el documento DE 19613497 C1 y está basada en el uso de disolventes, en el intervalo de 120 a 210°C. Estos procedimientos, debido al alto gasto de energía para la redestilación de los disolventes, son muy costosos.

La síntesis catalítica de carbazol descrita en el documento DE 19633609 A1, desde el punto de vista económico no puede competir con la obtención de carbazol a partir del alquitrán de hulla. La obtención de antraceno y carbazol descrita en el documento DE 19757530 A1, basada en la hidrogenación del antraceno en bruto obtenido a partir del alquitrán de hulla, hoy en día no es capaz de competir debido a los costes. El documento EP 799813 describe la obtención exenta de benzofurano de antraceno o de antraquinona mediante rectificación.

GERD COLLIN en "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry-Anthracene" [en línea], 15 de junio de 2000 (15-06-2000), EDITORIAL WILEY-VCH GMBH & CIA. KGAA describe la obtención de antraceno y carbazol partiendo de aceite de antraceno mediante la cristalización en estado fundido sin la adición de disolventes. El aceite de antraceno, que en la destilación continua del carbón se enriquece en la fracción con un punto de ebullición de entre 300 y 360°C, se enfría hasta 20 a 30°C y a continuación se centrifuga. De esta forma se obtiene aceite de antraceno en bruto, en forma de material cristalino amarillo verdoso. A continuación puede destilarse este residuo, con lo que se obtiene un producto en bruto que contiene de 45 a 55% de antraceno. A continuación, se purifica este antraceno en bruto mediante cristalización en disolventes y por destilación.

El objetivo en el que se basa la invención consiste en proporcionar un antraceno exento de benzofurano y un carbazol impecable en cuanto al color, con un rendimiento de espacio-tiempo aumentado y una eficiencia de energía mejorada, a partir de productos de alquitrán de hulla como antraceno en bruto y aceite de antraceno.

Procedimiento para la obtención de antraceno y

carbazol y sus productos derivados a partir del aceite de antraceno que se produce en la destilación del alquitrán de hulla o sus productos resultantes de la purificación, caracterizado porque se transforma el aceite de antraceno o el producto de purificación antraceno en bruto en una masa fundida sin la adición de disolventes, se enfría la masa fundida a una temperatura menor que el punto de cristalización del carbazol y del antraceno, se separa de la fase líquida el material cristalino obtenido y se destila el material cristalino para obtener antraceno y carbazol puros, llevándose a cabo así la cristalización en estado fundido en varias etapas.

Mediante el procedimiento conforme a la invención se obtienen antraceno y carbazol de alta pureza, sin usar disolventes y sin los compuestos de bajo punto de ebullición que usualmente están presentes en el aceite de antraceno.

El material de partida para el procedimiento conforme a la invención es antraceno en bruto o aceite de antraceno. El antraceno en bruto se obtiene a partir del aceite de antraceno que se produce en la destilación del alquitrán de hulla. La destilación del alquitrán de hulla y la obtención de antraceno en bruto, por ejemplo, están descritas en Franck/Collin, Steinkohlenteer, Editorial Springer, 1968. El antraceno en bruto puede obtenerse de forma conocida mediante una cristalización por enfriamiento, por ejemplo, en un cristallizador agitador, y subsiguiente centrifugación, a partir de aceite de antraceno. De esta forma, se obtiene el llamado antraceno en bruto. Conforme a una realización especial de la invención, se obtiene el antraceno en bruto mediante la cristalización estática en estado fundido. Pero el material de partida del procedimiento conforme a la invención también puede ser aceite de antraceno. A tal aceite de antraceno pueden haberse quitado los aceites de bajo punto de ebullición en la destilación precedente del alquitrán.

El aceite de antraceno se enfría lentamente hasta una temperatura de 100 a 20°C en un cristallizador, preferentemente en un cristallizador estático. Aquí cristallizan antraceno, carbazol y fenantreno en las superficies del cristallizador. Después del enfriamiento de la masa fundida hasta 60 a 20°C, se retira del cristallizador el aceite remanente no solidificado. A continuación, se calienta lentamente la capa cristalina que se encuentra en las superficies del cristallizador. Al calentar de esta forma el material cristalino, se funden impurezas, líquido de embeccadura y moléculas extrañas, contenidos en los cristales, y gotean desde la capa cristalina restante. Este proceso, denominado sudación, se lleva a cabo hasta que haya goteado del material cristalino una cantidad suficientemente grande, por ejemplo, de 1 a 20% en peso. La eliminación de la cantidad de aceite por sudación, por ejemplo puede efectuarse por detección del nivel en el depósito de decantación del cristallizador.

Sorprendentemente, este paso de purificación se logra también sin los disolventes usualmente añadidos y también sin obtener los aceites cuyo punto de ebullición se encuentra en el intervalo de 280 a 300°C, como fluoreno y acenafteno, que contienen el dibenzofurano, que perjudica sobre todo en la producción de antraquinona a partir del antraceno.

Después de retirar el aceite desprendido por sudación, se funde totalmente el material cristalino restante y se reúne. Este aceite en su composición corres-

ponde al antraceno en bruto obtenido de forma tradicional.

Este material puede seguir purificándose en otras etapas de cristalización, de la forma descrita anteriormente. Según la calidad de producto deseada, la cristalización en estado fundido descrita anteriormente, con el comienzo de fusión, se lleva a cabo de dos a cuatro veces. Aquí se separa el fenantreno de los productos objetivo antraceno y carbazol, que forman un cristal mixto. Preferentemente, en las siguientes etapas de cristalización se aumentan las temperaturas de cristalización y las temperaturas de fusión, en comparación con las temperaturas de cada etapa anterior.

Resulta ventajoso que el procedimiento conforme a la invención puede llevarse a cabo con una amplia gama de aceites de antraceno o de antraceno en bruto. Las fracciones usadas pueden presentar concentraciones de antraceno en un intervalo de 5 a 40% en peso, de carbazol, en un intervalo de 3 a 25% en peso y una concentración de fenantreno de hasta 35% en peso. Como producto, se obtiene una mezcla de antraceno y carbazol con concentraciones de la suma todas las sustancias acompañantes de 5 a 1%.

El material cristalino obtenido se somete a una destilación de forma conocida, con lo que se separan el antraceno puro del carbazol puro. Tal destilación está descrita, por ejemplo, en el documento DE 19613497 C1, aquí a partir del antraceno en bruto. Preferentemente, la destilación de la mezcla de antraceno, carbazol y una baja cantidad de fenantreno se efectúa al vacío, para evitar adhesiones y decoloraciones y para minimizar el gasto de energía; de especial preferencia, se efectúa en una columna con relleno. La columna de destilación presenta al menos aproximadamente 60 platos teóricos. En una salida lateral superior de la columna se retira la fracción que contiene el antraceno puro; en una salida lateral inferior de la columna se retira la fracción que contiene el carbazol puro. La fracción de antraceno hierve a una temperatura de 335 hasta 345°C (a presión normal); la fracción de carbazol hierve a 345 hasta 370°C (a presión normal).

Para aumentar la pureza del antraceno, puede recristalizarse la fracción caliente de antraceno líquido en una cristalización subsiguiente. Así se separan los últimos restos del fenantreno que acompañan la masa en ebullición y se aumenta la pureza del antraceno hasta el 96 a 99,5% y más. En este proceso, para aumentar el rendimiento puede retornarse a la cristalización la fracción que contiene el fenantreno.

El procedimiento conforme a la invención también posibilita el uso de un aceite de antraceno con un punto inicial de ebullición a más de 300°C, como material de partida. Los restos de dibenzofurano aún presentes después de la cristalización en estado fundido pueden separarse como producto de cabeza en la destilación subsiguiente para separar la mezcla de antraceno y carbazol.

La oxidación del antraceno para obtener antraquinona puede efectuarse de forma conocida, por ejem-

plo, mediante el oxígeno del aire y peróxido de hidrógeno. Otros procedimientos, como la oxidación en fase gaseosa, están descritos en H. G. Franck, J. W. Stadelhofer, *Industrielle Aromatenchemie*, Editorial Springer (1987), páginas 358-360.

La siguiente realización, a manera de ejemplo, sirve para la explicación más detallada de la invención.

Un aceite de antraceno con un contenido de 7% de antraceno, 25,1% de fenantreno y 3,3% de carbazol se lleva a una temperatura de aproximadamente 200°C en un calefactor. Desde el calefactor se bombea la masa fundida obtenida sobre un cristallizador de placas. En primer lugar, éstas también presentan una temperatura de 200°C y luego se enfrían. La masa fundida cristaliza en las placas. A continuación, se calientan levemente las placas, de tal manera que una parte de la masa fundida cristalizada vuelve a licuarse y escurre. La cantidad de masa fundida que escurre asciende aproximadamente al 10% en peso del material cristalizado sobre las placas. Se recoge la proporción escurrida por sudación y ésta puede retornarse a la obtención de antraceno en bruto.

El material remanente en las placas se sigue calentando, se licua formando la masa fundida y se bombea sobre las placas de un segundo cristallizador de placas para seguir con la cristalización. En primer término, las placas presentan nuevamente una temperatura mayor que la temperatura de fusión de la mezcla de antraceno y carbazol y luego se enfrían. La masa fundida cristaliza y nuevamente se elimina por sudación una proporción de aproximadamente 10% del material cristalizado. El material eliminado por sudación en esta segunda etapa de cristalización puede retornarse a la primera etapa de cristalización.

Se funde nuevamente el material obtenido después de la eliminación por sudación del material en la segunda etapa de cristalización, y se lleva a un tercer cristallizador. Se cristaliza el material y se somete a una nueva sudación. El material eliminado por sudación puede retornarse a la segunda etapa de cristalización.

El material remanente contiene aproximadamente 63% de antraceno, 33% de carbazol y 2% de fenantreno.

En comparación con las cristalizaciones en disolventes usualmente efectuadas, en un nivel notablemente menor de temperaturas (50-150°C), en la cristalización en estado fundido a altas temperaturas se necesitan aproximadamente iguales cantidades de energía para los procesos de calentamiento y de enfriamiento. Por prescindir de disolventes, la masa que se ha de calentar y se ha de enfriar se reduce de tal forma, que las temperaturas mayores no son relevantes en cuanto al gasto de energía. En la destilación subsiguiente para la separación del antraceno del carbazol se reduce de tal manera la necesidad de energía al prescindir de disolventes que la necesidad total de energía del procedimiento cae por debajo del 50% en comparación con la necesidad de energía para la cristalización tradicional en suspensión.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de antraceno y carbazol y sus productos derivados, a partir del aceite de antraceno que se produce en la destilación del alquitrán de hulla, o de sus productos de purificación, **caracterizado** porque se transforma el aceite de antraceno o el producto de purificación antraceno en bruto en una masa fundida sin la adición de disolvente, se enfría la masa fundida hasta una temperatura menor que el punto de cristalización del carbazol y del antraceno, se separa de la fase líquida el material cristalino obtenido y se destila el material cristalino para obtener antraceno puro y carbazol puro, **caracterizado** porque la cristalización en estado fundido se lleva a cabo en varias etapas.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la cristalización en estado fundido se lleva a cabo en dos o tres etapas.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque la cristalización en estado fundido se lleva a cabo en un cristizador de placas.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque se hace cristalizar en las placas aproximadamente de 55 a 65% en peso de

la masa fundida y se separa el resto de la masa fundida.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 3 ó 4, **caracterizado** porque se hace sudar el material cristalino en las placas y se hace escurrir de las placas aproximadamente el 10% del material anteriormente solidificado en las placas y se enfrían nuevamente las placas.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque como material de partida se usa un aceite de antraceno con un punto inicial de ebullición a una temperatura mayor de 300°C.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** porque se separa dibenzofurano remanente como producto de cabeza durante la separación por destilación de la mezcla de antraceno y carbazol.

8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 7, **caracterizado** porque se recristaliza la fracción de antraceno obtenida mediante destilación.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque se oxida el antraceno puro obtenido para obtener antraquinona.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque se granula el carbazol puro, el antraceno puro o la antraquinona obtenidos, dado el caso, se muelen otra vez y se envasan.

30

35

40

45

50

55

60

65