



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

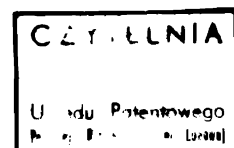
Int. Cl.³ C07C 79/37

Zgłoszono: 20.06.81 (P. 231805)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 26.04.82

Opis patentowy opublikowano: 01.10.1984



Twórcy wynalazku: Kazimierz Kozłowski, Bohdan Cieśliński

Uprawniony z patentu tymczasowego: Akademia Techniczno-Rolnicza
im. J.J. Śniadeckich,
Bydgoszcz (Polska)

Sposób wytwarzania 1-nitroantrachinonu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 1-nitroantrachinonu przy użyciu mieszaniny nitrującej.

Znane są metody otrzymywania 1-nitroantrachinonu przez nitrowanie antrachinonu kwasem azotowym lub azotanami w kwasie siarkowym oraz za pomocą nadmiaru stężonego kwasu azotowego. Prowadząc nitrowanie znanymi sposobami w produkcie reakcji występuje zawsze dwunitroantrachinon jako produkt uboczny. Ponadto w każdym przypadku mononitrowaniu w położenie — 1 towarzyszy nitrowanie w położenie — 2. W większości metod zawartość 1-nitroantrachinonu w produkcie reakcji nie przekracza 65% wagowych. Np. opis patentowy RFN nr 2 751 666 podaje ulepszoną metodę nitrowania w kwasie siarkowym. Opis patentowy St. Zjednoczonych nr 3 786 073 podaje sposób nitrowania w kwasie fosforowym. W opisie patentowym RFN nr 2 349 753 podano sposób nitrowania kwasem azotowym w obojętnym rozpuszczalniku organicznym. Znana jest metoda nitrowania antrachinonu dużym nadmiarem kwasu azotowego. Według opisu patentowego RFN nr 2 751 666 nitrowanie prowadzi się w fazie heterogennej w temperaturze ok. 50°C w mieszaninie nitrującej o składzie 70–76% wag. kwasu siarkowego i 33–55% wag. kwasu azotowego. Według tej metody otrzymano 1-nitroantrachinon o maksymalnej czystości 75% wag. Wraz ze wzrostem zawartości 1-nitroantrachinonu rośnie także zawartość dwunitroantrachinonów, co wpływa niekorzystnie na jakość produktu.

Wadą metody wg opisu patentowego RFN 2 751 666 jest to, że w miarę przebiegu reakcji wydzielająca się woda zmienia skład mieszaniny nitrującej, co powoduje spadek szybkości reakcji. Według metody opisanej w patencie RFN nr 2 349 753 nitrowanie prowadzi się w czterometylenosulfonie jako rozpuszczalniku. Otrzymany tą metodą produkt zawiera 50 do 64% 1-nitroantrachinonu i 30 do 50% niezmiennego antrachinonu.

Celem wynalazku jest usunięcie wad i niedogodności wyżej wymienionych metod, przez opracowanie nowego sposobu otrzymywania 1-nitroantrachinonu.

Istota wynalazku polega na tym, że antrachinon rozpuszcza się w kwasie siarkowym o stężeniu 96 do 97%, a następnie jednorodny roztwór rozcieńcza się wodą do lekkiego zmętnienia, wówczas stężenie kwasu siarkowego wynosi około 90%. Do takiego roztworu antrachinonu w kwasie

siarkowym dodaje się powoli 98% kwas azotowy, stosując niewielki nadmiar od 1,1 do 1,8 mola korzystnie 1,25 mola na mol antrachinonu. Reakcje podczas mieszania prowadzi się w temperaturze od 15 do 50°C korzystnie 27–28°C. Po zakończeniu reakcji całość ogrzewa się do temperatury 50–100°C, korzystnie do 90°C przez 0,5 godziny. Produkt reakcji 1-nitroantrachinonu jest źle rozpuszczalny i wydziela się w postaci drobnych żółtych kryształów. Istnieje możliwość zawrócenia kwasu ponitracyjnego do obiegu. Do kwasu ponitracyjnego dodaje się oleum 65% w takiej ilości, ażeby osiągnąć stężenie kwasu 96–97%. Zawrócenie kwasu ponitracyjnego do obiegu wpływa na poprawę wydajności, nie zwiększa się zawartość izomeru 2-nitroantrachinonu.

Zaletą techniczną wynalazku jest prosty sposób wywarzania 1-nitroantrachinonu o zawartości izomeru do około 80%. Zawracanie kwasu ponitracyjnego do obiegu wpływa na zmniejszenie ścieków i poprawę ekonomii procesu. Rozpuszczanie antrachinonu w stężonym kwasie siarkowym, a następnie rozcieńczenie roztworu wodą pozwala na zwiększenie udziału izomeru 1-nitroantrachinonu w mieszaninie poreakcyjnej.

Przykład I. 10,4 g antrachinonu rozpuszcza się w 144,5 g 96% kwasu siarkowego. Następnie ustala się stężenie kwasu siarkowego na 90% wag. przez dodanie 9,6 g wody. Gdy temperatura mieszaniny osiągnęła wartość 25°C dodaje się 5,1 g 96% kwasu azotowego przez 2,5 godziny. Po dodaniu całej ilości kwasu azotowego reakcję prowadzi się w tej temperaturze przez około 1 godziny. Produkt nitrowania odsącza się i przemywa, otrzymując 11,3 g produktu o zawartości 76,6% 1-nitroantrachinonu.

Przykład II. 10,4 g antrachinonu rozpuszcza się w 144,5 g 96% kwasu siarkowego i prowadzi się reakcję w temperaturze 27–28°C jak w przykładzie I. Po zakończeniu reakcji mieszaninę przedmuchuje się powietrzem ogrzewając jednocześnie do temperatury 95°C aż do momentu usunięcia tlenków azotu. Produkt odsącza się na gorąco otrzymując 10,8 g surowego 1-nitroantrachinonu o zawartości izomeru 1-nitroantrachinonu 77%, oraz 121 g 89% kwasu siarkowego zawierającego około 1,3 g substancji organicznych.

Przykład III. 106,8 g kwasu ponitracyjnego z reakcji wg przykładu II zateża się 40 g 65% oleum i rozpuszcza się w nim 10,4 g antrachinonu. Gdy temperatura mieszaniny osiągnęła 27°C dodaje się 9,7 g wody a następnie 5,1 g 96% kwasu azotowego przez 2,5 godziny. Po dodaniu całej ilości kwasu azotowego reakcję prowadzi się w temperaturze 27–28°C jeszcze przez 1 godzinę, następnie mieszaninę ogrzewa się do temperatury 90°C i utrzymuje ją przez 0,5 godziny. Mieszaninę sączy się na gorąco otrzymując 12,3 g 1-nitroantrachinonu o zawartości 77,8% izomeru 1-nitroantrachinonu.

Przykład IV. 10,4 g antrachinonu rozpuszcza się w 121,2 g 96% kwasu siarkowego i rozcieńcza się wodą do stężenia 90% kwasu siarkowego. Gdy temperatura mieszaniny osiągnęła 27–28°C do mieszaniny dodaje się 4,3 g 96% kwasu azotowego przez 2,5 godziny. Reakcję prowadzi się jeszcze przez 1 godzinę w tej temperaturze. Produkt reakcji wydziela się jak w przykładzie II, otrzymując 10,7 g 1-nitroantrachinonu o czystości 78,3%.

Przykład V. 10,4 g antrachinonu rozpuszcza się w 116,5 g 96% kwasu siarkowego i rozcieńcza się mieszaninę wodą do 90% wag. kwasu siarkowego. Do mieszaniny dodaje się 4,1 g 96% kwasu azotowego, prowadząc reakcję w sposób podany w przykładzie II. Otrzymuje się 10,6 g produktu o zawartości 79,7% 1-nitroantrachinonu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania 1-nitroantrachinonu na drodze nitrowania antrachinonu stężonym kwasem azotowym w stężonym kwasie siarkowym, **znamienny tym**, że antrachinon rozpuszcza się w kwasie siarkowym o stężeniu 96–97%, a następnie jednorodny roztwór rozcieńcza się wodą do lekkiego zmętnienia, wówczas stężenie kwasu siarkowego wynosi około 90%, do takiego roztworu antrachinonu w kwasie siarkowym dodaje się powoli 98% kwas azotowy, stosując niewielki nadmiar od 1,1 do 1,8 mola, korzystnie 1,25 mola, na mol antrachinonu, reakcję nitrowania prowadzi się powoli w temperaturze od 15 do 50°C, korzystnie 27–28°C podczas mieszania, następnie całość podgrzewa się do temperatury 50–100°C, korzystnie do 90°C, wydzielony żółty produkt oddziela się na gorąco lub po oziębieniu, a kwas ponitracyjny, do którego dodaje się 65% oleum w takiej ilości ażeby osiągnąć stężenie kwasu 96–97%, zawraca się do obiegu.