



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 22 03 78
(21) PV 1797-78

(40) Zveřejněno 31 12 79
(45) Vydáno 15 01 83

200 367

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³ C 07 D 307/72

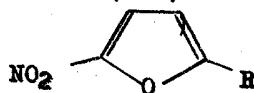
(75)

Autor vynálezu BĚLUŠA JINDŘICH ing., DOLNÍ LOUČKY, VACEK JAN ing., BRNO,
KOVÁČ JAROSLAV prof. ing. DrSc., BRATISLAVA, NEVYDAL JOZEF ing., HLOHOVEC a
ŠTASTNÝ PAVEL, BRNO

(54) Způsob kontinuální výroby 5-nitrofuranových derivátů

1

Vynález se týká způsobu kontinuální výroby 5-nitrofuranových derivátů obecného vzorce



kde R znamená skupinu vzorce $-\text{CH}_2-\text{OCOCH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{OH}$, $-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)_2$.

5-Nitrofuranové deriváty mají antimikrobiální účinky. Používají se na výrobu léčiv a na výrobu neantibiotických stimulátorů užitkovosti hospodářských zvířat.

Nitrace furanových derivátů acetylnitrátem probíhá jako elektrofilní adice za vzniku stabilního adičního meziproductu, který lze snadno přeměnit na příslušný 5-nitrofuranový derivát eliminací kyseliny octové.

5-Nitrofuranové deriváty se nejčastěji připravují šaržovitým postupem nitrace furanového derivátu acetylnitrátem a šaržovitým rozkladem adičního meziproductu nitrace organickou nebo anorganickou bází.

Nevýhodou těchto postupů je, že nitraci furanového derivátu předchází příprava nitrační směsi z acetanhydridu a kyseliny dusičné. Účinnou složkou nitrační směsi je acetylnitrát, který se již při mírně zvýšené teplotě může explosivně rozložit. Šaržovitý postup pracuje zpravidla s velkými objemy reakční směsi. Nitrace furanového kruhu je exotermní reakce

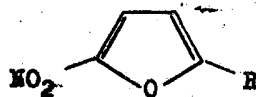
(asi 146 kJ/mol). Přidáním furanového derivátu k připravené nitrační směsi může dojít k lokálnímu přehřátí a k iniciaci explozivního rozkladu acetylnitrátu. Nevýhodou šaržovitého postupu rozkladu adičního meziproductu nitrace je, že potřebné pH pro eliminační reakci se dosáhne až po přidání voškerého množství báze. Tím se prodlouží reakční doba a sníží výkon výrobního zařízení.

Účinek explozivního rozkladu acetylnitrátu je možno snížit přidáním inertního rozpouštědla, například chlorovaného alifatického uhlovodíku (US patent č. 3 013 023). Mažarský patent č. 151 479 popisuje nitraci furanového derivátu šaržovitým postupem, avšak současným přidáváním kyseliny dusičné a furanového derivátu do acetanhydridu. Tento postup odstraňuje nebezpečí plynoucí z rozkladu acetylnitrátu na minimum. Nevýhodou postupu je šaržovité provedení.

Čs. autorské ošvědčení č. 181 545 řeší nitraci furanového derivátu tak, že acetylnitrát se připravuje kontinuálním přiváděním kyseliny dusičné a acetanhydridu do stíraného reaktoru. Vznikající nitrační směs je kontinuálně vedena do cirkulačního reaktoru společně s kontinuálním přívodem furanového derivátu, kde teprve probíhá vlastní nitrace. Nevýhodou tohoto postupu je separátní příprava nitrační směsi, která zůstává potenciálním nebezpečím explozivního rozkladu.

Německý zveřejňovací spis č. 2 523 759 řeší způsob výroby 5-nitrofurfuraldiacetátu kontinuálním přiváděním kyseliny dusičné ve směsi s kyselinou sírovou a furfuralu nebo furfuraldiacetátu ve směsi s acetanhydridem do acetanhydridu. Vznikající adiční meziproduct nitrace je kontinuálně přiváděn společně s vodou a vodným roztokem hydroxidu sodného do vody předložené v reaktoru s konečným objemem. Nevýhodou uvedeného postupu je technologie používající rozkladný reaktor o konečném objemu, který je třeba nejprve chladit, aby teplota reakční směsi nepřestoupila 15 °C a po skončení dávkování všech reaktantů, čímž končí kontinuální proces, se reakční směs vyhřeje na teplotu 45 až 50 °C a při této teplotě se udržuje 1 hodinu. Další nevýhodou popsaného postupu je průtočný reaktor, který v případě kontinuální nitrace nerazučuje úplné zreagování přicházejících reaktantů. Výtěžek takto provedené kontinuální nitrace je nižší (76 %) ve srovnání s výtěžky přes 80 % uvedenými v příkladech pro diskontinuální provedení nitrační reakce. Také výkon průtočného nitrátoru je malý.

Shora uvedené nevýhody popsaných způsobů výroby 5-nitrofuranových derivátů podstatně snižuje způsob kontinuální výroby 5-nitrofuranových derivátů obecného vzorce



kde R znamená skupinu vzorce $-\text{CH}_2-\text{OCOCH}_3$, CH_2-OH , $-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)_2$,

podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že furanový derivát, anhydrid kyseliny octové, kyselina dusičná o koncentraci 65 až 100 % a kyselý katalyzátor se přivádí současně do nitračního reaktoru, který je konstruován buď jako reaktor cirkulační nebo jako reaktor

s pístovým pohybem reakční směsi, v molárním poměru 1 : 3 až 10 : 1 až 2 : 0,01 až 0,05 při reakční teplotě od -15 do 5°C , vznikající reakční směs se kontinuálně odvádí z nitračního reaktoru a přichází do reaktoru s pístovým pohybem reakční směsi k rozkladu adičního mezi-produktu nitrace současně zaváděným vodným roztokem anorganické báze v množství potřebném k dosažení pH 3 až 5 za teploty 30 až 80°C při zadržení reakční směsi v reaktoru 2 až 60 minut, načež se reakční směs kontinuálně opouštějící reaktor odvádí k separaci reakčního produktu.

Jako kyselý katalyzátor se používá např. kyselina chloristá, kyseliny fosforečná, kyselina p-toluensulfonová a s výhodou kyselina sírová. Kyselý katalyzátor se přivádí ve směsi s kyselinou dusičnou nebo ve směsi s anhydridem kyseliny octové. Anorganické báze se používají např. alkalických uhličitů, uhličitů vápenatý, alkalický fosforečan a s výhodou alkalický hydroxid.

Výhodou způsobu přípravy 5-nitrofuranových derivátů podle vynálezu je velký výkon výrobního zařízení v totálně kontinuálním provedení, které zaručuje bezpečnou a jednoduchou výrobu s možností maximálního využití regulačních a automatizačních prvků. Další výhodou je zvýšení výtěžku ze 76 % na 86 %.

P ř í k l a d 1

Do cirkulačního reaktoru nebo do reaktoru s pístovým pohybem reakční směsi objemu 200 ml se předloží acetanhydrid v množství 50 až 100 ml. Acetanhydrid se ochladí na -10°C a začne se současně přivádět směs dýmavé kyseliny dusičné a koncentrované kyseliny sírové v množství 62 g/h a směs acetanhydridu a furfuralu v množství 500 g/h. Acetanhydrid, furfural, kyselina dusičná a kyselina sírová jsou přiváděny v molárním poměru 4,235 : 0,708 : 0,961 : 0,015. Teplota reakce se udržuje v intervalu -10 až -5°C . Reakční směs kontinuálně opouštějící nitrační reaktor je zaváděna do spodní části reaktoru s pístovým pohybem reakční směsi objemu 200 ml společně s kontinuálně přicházejícím vodným roztokem hydroxidu sodného v množství 260 g/h (hydroxid sodný 47 g, voda 213 g). Rozkladná reakce probíhá při teplotě 60 až 63°C z dobou zadržení v reaktoru 10 až 15 minut. Reakční směs kontinuálně opouštějící rozkladný reaktor je zaváděna do cirkulačního reaktoru objemu 200 ml, kde při teplotě -5 až 0°C dochází ke kontinuální krystalizaci 5-nitrofurfuraldiacetátu. Kontinuálně odcházející suspenze je podrobena separaci odstředěním. Po promytí studenou vodou na pH filtrátu 5,5 až 6 a po dokonalém odstředění se suší při teplotě do 60°C za nepřístupu denního světla.

Výtěžek 5-nitrofurfuraldiacetátu je 148 g/h (86 %, počítáno na furfural). Teplota tání je 90 až 92°C .

P ř í k l a d 2

Pracovní postup a molární poměry reaktantů jsou stejné jako v příkladu 1. Odlišnost je v tom že místo furfuralu je použit furfurylacetát. Furfurylacetát se přivádí ve směsi s acetanhydridem. Tato směs se přivádí v množství 531 g/h.

Výtěžek 5-nitrofurfurylacetátu je 70 %, počítáno na furfurylacetát.

Příklad 3

Pracovní postup a molární poměry reaktantů jsou stejné jako v příkladu 1. Odlišnost je v tom, že místo furfuralu je použit furfurylalkohol, který se přivádí ve směsi s acetaldehydem. Tato směs přichází v množství 501 g/h. Výtěžek 5-nitrofurfurylalkoholu je 65 %, počítáno na furfurylalkohol.

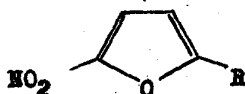
Příklad 4

Pracovní postup a molární poměry reaktantů jsou shodné jako v příkladu 1. Odlišnost je v tom, že místo dymavé kyseliny dusičné je použita kyselina dusičná o koncentraci 65 % v množství 92 g/h.

Výtěžek 5-nitrofurfuraldiacetátu je 45 %, počítáno na furfural.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob kontinuální výroby 5-nitrofuranových derivátů obecného vzorce



kde R znamená skupinu vzorce $-\text{CH}_2-\text{OCOCH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{OH}$, $-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)_2$

z furanového derivátu, anhydridu kyseliny octové, kyseliny dusičné v přítomnosti kyselého katalyzátoru, vyznačený tím, že furanový derivát, anhydrid kyseliny octové, kyselina dusičná o koncentraci 65 až 100 % a kyselý katalyzátor se přivádí současně do nitračního reaktoru, který je konstruován buď jako reaktor cirkulační nebo jako reaktor s pístovým pohybem reakční směsi, v molárním poměru 1 ku 3 až 10 ku 1 až 2 ku 0,01 až 0,05 při reakční teplotě od -15 do 5°C , vznikající reakční směs se kontinuálně odvádí z nitračního reaktoru a přidává do reaktoru s pístovým pohybem reakční směsi k rozkladu adičního meziproductu nitrace současně zaváděným vodným roztokem anorganické báze v množství potřebném k dosažení pH 3 až 5 za teploty 30 až 80°C při zadržení reakční směsi v reaktoru 2 až 60 minut, načež se reakční směs kontinuálně opouštějící reaktor odvádí k separaci reakčního produktu.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že kyselý katalyzátor se přivádí ve směsi s kyselinou dusičnou nebo ve směsi s anhydridem kyseliny octové.

3. Způsob podle bodu 1 a/nebo 2, vyznačený tím, že furanový derivát se přivádí samostatně nebo ve směsi s anhydridem kyseliny octové.