



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

228758

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 20 10 82
(21) (PV 7426-82)

(40) Zveřejněno 15 09 83

(45) Vydáno 15 04 86

(51) Int. Cl.³

C 07 C 79/26

(75)

Autor vynálezu

KONEČNÝ LUBOŠ ing., JANIŠ JOSEF ing., KONÍŘ OTAKAR, PARDUBICE

(54) Způsob výroby 4-metyl-2-nitrofenolu

Vynález se týká způsobu výroby 4-metyl-2-nitrofenolu používaného k výrobě krezidinu, který je důležitým barvířským polotovarem. Podstata vynálezu je v tom, že se tavenina surového 4-metyl-2-nitrofenolu nejprve ochladí na teplotu 0 až 22 °C a po teplotní výdrži 0,5 až 30 hodin se zahřeje na 20 až 34 °C, přičemž odtékající kapalně podíly se jímají. Zbylý krystalický skelet se zahřátím na teplotu 35 až 45 °C roztaví a vypustí.

Vynález se týká způsobu výroby 4-metyl-2-nitrofenolu, používaného k výrobě krezidinu, který je důležitým polotovarem pro výrobu organických barviv.

Dosud známým způsobem výroby 4-metyl-2-nitrofenolu je nitrace p-krezolu, oddělení organické vrstvy z reakční směsi, praní organické vrstvy vodou nebo organickými rozpouštědly, parovodní destilace organické vrstvy a oddělení vydestilovaného produktu od vody. Dalším dosud známým způsobem výroby 4-metyl-2-nitrofenolu je hydrolýza m-nitro-p-toluidinu vodným roztokem hydroxidu sodného, okyselení reakční směsi kyselinou sírovou, vydestilování produktu a jeho rafinace krystalizací z benzenu. Dalším dosud známým způsobem výroby 4-metyl-2-nitrofenolu je diazotace p-toluidinu, rozklad p-toluendiazoniumnitrátu, praní surového 4-metyl-2-nitrofenolu, parovodní destilace surového produktu a oddělení surového produktu od vody.

Dalším dosud známým způsobem výroby 4-metyl-2-nitrofenolu je popsán způsob výroby z p-toluidinu, doplněný krystalizací produktu z etanolu nebo extrakcí produktu etyléterem po předcházející parovodní destilaci.

Nevýhodou zmíněných způsobů výroby 4-metyl-2-nitrofenolu, spočívajících v rafinaci surového produktu parovodní destilací, je vysoká spotřeba páry a chladicí vody, odpad toxického produktu rozpuštěného v odpadní technologické vodě a autokatalytický termický rozklad produktu a vedlejších látek v důsledku dlouhotrvající tepelné expozice.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob výroby 4-metyl-2-nitrofenolu dle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že tavenina surového 4-metyl-2-nitrofenolu se během dvou až dvaceti hodin ochladí z teploty 25 °C až 40 °C na teplotu 22 až 0 °C, krystalická hmota se ponechá na této teplotě po dobu 0,5 až 30 hodin, pak se během 10 až 35 hodin rovnoměrně vyhřeje na teplotu 26 °C až 34 °C, při které se ponechá po dobu 8 až 30 hodin, přičemž kapalně podíly odtékající z krystalické hmoty působením gravitace a/nebo tlakového spádu v teplotním rozmezí od 0 °C až 22 °C do 26 °C až 34 °C se jímají, načež se zbývající krystalická hmota 4-metyl-2-nitrofenolu roztaví vyhřátím na teplotu 35 °C až 45 °C.

Během odtoku kapalných podílů je možno krystalickou hmotu promýt etylalkoholem nebo acetonem nebo toluenem.

Způsobem podle vynálezu se postupuje tak, že tavenina surového 4-metyl-2-nitrofenolu, získaného diazotací p-toluidinu a rozkladem vzniklého p-toluendiazoniumnitrátu, se během 2 až 20 hodin ochladí z teploty 25 °C až 40 °C na teplotu 22 °C až 0 °C a při této teplotě se pak ponechá vzniklá krystalická hmota po dobu 0,5 až 30 hodin. Od počátku nebo od konce této teplotní výdrže se počne jímát první frakce kapalných podílů, vytékajících z krystalické hmoty.

Po ukončení teplotní výdrže se krystalická masa začne rovnoměrně vyhřívat během 10 až 35 hodin až do dosažení teploty 26 °C až 34 °C a při této teplotě se pak ponechá v teplotní výdrži po dobu 8 až 30 hodin. První frakce kapalných podílů, vytékajících z krystalické masy, se odebírá až do dosažení teploty 18 °C až 25 °C.

Tato frakce obsahuje největší množství nečistot a může být zpracována dále parovodní destilací. Druhá frakce kapalných podílů se odebírá po dosažení teploty 18 °C až 26 °C a odběr se ukončuje současně s ukončením teplotní výdrže při teplotě 26 °C až 34 °C. Druhá frakce se svým složením přibližuje kvalitě surového 4-metyl-2-nitrofenolu a je recyklována do procesu krystalizace z taveniny a frakčního vytavování. Po ukončení teplotní výdrže při teplotě 26 °C až 34 °C se zbylý krystalický skelet rafinovaného 4-metyl-2-nitrofenolu roztaví vyhřátím na teplotu 35 °C až 45 °C. Odtok kapalných frakcí ze zpracovávané krystalické hmoty gravitací může být urychlen vytvořením nižšího tlaku v předloze, do níž jsou kapalně frakce jímány. Krystalický skelet zpracovávané látky je možno před roztavením promýt etanolem nebo acetonem nebo toluenem.

Použití nízkoteplotní techniky krystalizace z taveniny a frakčního vytavování pro rafinaci 4-metyl-2-nitrofenolu umožňuje podstatné snížení energetických nákladů v porovnání s parovodní destilací. Nízké provozní teploty rovněž eliminují autokatalytické termické rozklady produktu a nečistot, ke kterým dochází v průběhu parovodní destilace. Tím je zaručena vyšší bezpečnost procesu a vyšší výtěžnost produktu v porovnání s parovodní destilací.

Při procesu krystalizace z taveniny a frakčního vytavování nejsou produkovány žádné odpadní látky, zatímco při parovodní destilaci odpadá kromě destilačního zbytku též odpadní technologická voda obsahující rozpuštěný toxický 4-metyl-2-nitrofenol. Proces krystalizace z taveniny a frakčního vytavování je výhodný z hlediska ekologického a vyšší výtěžnosti produktu odstraněním ztrát rozpustností.

Pro bližší objasnění podstaty vynálezu jsou dále uvedeny příklady provedení.

P ř í k l a d 1

Do plášťované skleněné trubice o vnitřním průměru 25 mm a délce 800 mm, vertikálně situované, ve spodní části opatřené kovovým sítkem a pryžovou zátkou, v horní části opatřené teploměrem, programově temperované teplonosným médiem cirkulujícím v plášti, bylo nadávkováno 345 g surového 4-metyl-2-nitrofenolu o teplotě krystalizace 23,3 °C. Surový 4-metyl-2-nitrofenol byl vytemperován na teplotu 25 °C a pak během 17 hodin rovnoměrnou rychlostí ochlazen na teplotu 12 °C a na této teplotě udržován po dobu dalších 4 hodin.

Pak byla ze spodní části trubice odstraněna pryžová zátka a byl započat odběr I. frakce. Současně při začátku odběru I. frakce bylo započato s rovnoměrným výhřevem obsahu vnitřní trubice z teploty 12 °C na teplotu 28,5 °C, který trval po dobu 28 hodin. Při teplotě 20 °C byl ukončen odběr I. frakce a byl započat odběr II. frakce.

Po dosažení teploty 28,5 °C následovala při této teplotě teplotní výdrž po dobu 17 hodin. Současně s ukončením této teplotní výdrže byl ukončen odběr II. frakce uzavřením spodní části trubice pryžovou zátkou. Pak byl zbývající krystalický skelet produktu v trubici roztaven vyhřátím na teplotu 37 °C a vypuštěn.

Bylo získáno 107 g I. frakce (31,0 % hmotnostních násady) o teplotě krystalizace 12,4 °C, 121 g II. frakce (35,1 % hmotnostních násady) o teplotě krystalizace 23,4 °C a 117 g (33,9 % hmotnostních násady) produktu o teplotě krystalizace 31,3 °C.

P ř í k l a d 2

Do ležaté železné válcové nádoby, opatřené horizontálně situovanými žebrovými trubkami, perforovaným dnem s výpustí, programově temperované teplonosným médiem cirkulujícím v žebrovaných trubkách a dvou čelních válcových prostorech vymezených dvěma trubkovicemi, bylo nadávkováno 58 kg surového 4-metyl-2-nitrofenolu o teplotě krystalizace 23,3 °C. Surový 4-metyl-2-nitrofenol byl vytemperován na teplotu 27 °C a pak během 15 hodin rovnoměrnou rychlostí ochlazen na teplotu 13 °C a na této teplotě udržován po dobu dalších 5 hodin.

Pak byla otevřena spodní výpust nádoby a byl započat odběr I. frakce vytékající působením gravitace do předlohy. Současně se začátkem odběru I. frakce bylo započato s rovnoměrným výhřevem zpracovávané látky z teploty 13 °C na teplotu 29 °C, který trval po dobu 30 hodin. Při teplotě 19 °C byl ukončen odběr I. frakce a byl započat odběr II. frakce. Po dosažení teploty 29 °C následovala při této teplotě teplotní výdrž po dobu 18 hodin. Současně s ukončením této teplotní výdrže byl ukončen odběr II. frakce uzavřením spodní výpustí nádoby. Pak byl zbývající krystalický skelet produktu roztaven vyhřátím na teplotu 39 °C a vypuštěn do předlohy.

Bylo získáno 17,5 kg I. frakce (30,2 % hmotnostních násady) o teplotě krystalizace 13,1 °C, 20,0 kg II. frakce (34,5 % hmotnostních násady) o teplotě krystalizace 23,0 °C a 20,5 kg produktu (35,3 % hmotnostních násady) o teplotě krystalizace 31,5 °C.

Příklad 3

Do plášťované skleněné trubice o vnitřním průměru 25 mm a délce 800 mm, vertikálně situované, ve spodní části opatřené kovovým sítkem a pryžovou zátkou, v horní části opatřené teploměrem, programově temperované teplotním médiem cirkulujícím v plášti, bylo nadávkováno 346 g surového 4-metyl-2-nitrofenolu o teplotě krystalizace 23,8 °C. Surový 4-metyl-2-nitrofenol byl pak vytemperován na teplotu 30 °C a pak během 16 hodin rovnoměrnou rychlostí ochlazen na teplotu 15 °C a na této teplotě udržován po dobu dalších 30 hodin.

Po uplynutí 6 hodin teplotní výdrže při 15 °C byla ze spodní části trubice odstraněna pryžová zátk a byl započat odběr I. frakce. Odběr I. frakce probíhal po dobu dalších 7 hodin při teplotě 15 °C. Pak bylo do horní části trubice nalito 17 g etylalkoholu a byl započat odběr II. frakce, který pokračoval dalších 7 hodin až do konce teplotní výdrže při 15 °C. Pak byl obsah trubice rovnoměrně během 20 hodin vyhřát z teploty 15 °C na 27 °C a pak následovala teplotní výdrž při teplotě 27 °C po dobu 15 hodin. Během vyhřívání v teplotním rozmezí 15 °C až 27 °C a výdrže při teplotě 27 °C byla odebírána III. frakce. Pak byla spodní část trubice uzavřena pryžovou zátkou a zbývající krystalický skelet v trubici roztaven vyhřátím na teplotu 45 °C a vypuštěn.

Bylo získáno 107 g I. frakce (30,9 % hmotnostních násady) o teplotě krystalizace 12,6 °C, 59 g II. frakce (17,1 % hmotnostních násady, po oddestilování 17 g etylalkoholu) o teplotě krystalizace 15,1 °C, 29 g III. frakce (8,4 % hmotnostních násady) o teplotě krystalizace 31,3 °C a 151 g produktu (43,6 % hmotnostních násady) o teplotě krystalizace 31,6 °C.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby 4-metyl-2-nitrofenolu vyznačený tím, že tavenina surového 4-metyl-2-nitrofenolu se během 2 až 20 hodin ochladí z teploty 25 °C až 40 °C na teplotu 22 °C až 0 °C, krystalická hmota se ponechá na této teplotě po dobu 0,5 až 30 hodin, pak se během 10 až 35 hodin rovnoměrně vyhřeje na teplotu 26 °C až 34 °C, při které se ponechá po dobu 8 až 30 hodin, přičemž kapalně podíly odtékající z krystalické hmoty působením gravitace a/nebo tlakového spádu v teplotním rozmezí od 0 °C až 22 °C do 26 °C až 34 °C se jímají, načež se zbývající krystalická hmota 4-metyl-2-nitrofenolu roztaví vyhřátím na teplotu 35 °C až 45 °C.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se během odtoku kapalných podílů krystalická hmota promyje etylalkoholem nebo acetonem nebo toluenem.