



Patent dodatkowy  
do patentu

Zgłoszono: 06.III.1967 (P 119 310)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Opublikowano: 15.VII.1969

Kl. 12 o, 2/01

MKP C 07 c 79/12

UKD

Współtwórcy wynalazku: Edward Wieteska, Janina Herczyk

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

### Sposób wytwarzania 3,4-dwuchloronitrobenzenu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 3,4-dwuchloronitrobenzenu na drodze chlorowania p-chloronitrobenzenu gazowym chlorem w podwyższonej temperaturze w obecności przenośnika chloru jako katalizatora i przy zastosowaniu odpowiedniego stosunku molowego reagentów.

3,4-dwuchloronitrobenzen jest półproduktem stosowanym głównie do otrzymywania 3,4-dwuchloroaniliny, która znajduje coraz szersze zastosowanie przede wszystkim do produkcji różnego typu preparatów chwastobójczych.

Według znanych metod 3,4-dwuchloronitrobenzen otrzymuje się dwiema metodami. Pierwsza oparta jest na nitrowaniu o-dwuchlorobenzenu do 3,4-dwuchloronitrobenzenu, druga na chlorowaniu p-chloronitrobenzenu gazowym chlorem w temperaturze 100—120°C w obecności przenośnika chloru i przy użyciu ekwimolarnych ilości substratów.

W wyniku procesu nitracji otrzymuje się mieszaninę izomerów głównie 3,4- i 2,3-dwuchloronitrobenzenu o bardzo zbliżonych właściwościach fizycznych. Próby oddzielenia ich od siebie za pomocą typowych metod fizycznych jak rektyfikacja, krystalizacja itp. nie dały zadowalających wyników.

Chemiczne metody rozdziału sugerowane przez literaturę są zbyt czasochłonne i kosztowne dla skali przemysłowej.

2

Zdecydowanie lepsza dla skali przemysłowej jest metoda druga. Jednakże w procesie chlorowania p-chloronitrobenzenu przy stosowaniu ekwimolarnego stosunku reagentów otrzymuje się również mieszaninę chloronitrozwiązków. Obok 3,4-dwuchloronitrobenzenu tworzą się wyżej chlorowane nitrozwiązki, a w pewnych warunkach nawet sześciochlorobenzen. Ponadto w tych warunkach pozostają zawsze pewne ilości nieprereagowanego p-chloronitrobenzenu. Jak stwierdzono zanieczyszczenia te stanowią 15—20% schlorowanej masy. Podobnie jak w metodzie pierwszej rozdzielenie mieszaniny poreakcyjnej stwarza poważne kłopoty techniczne.

Przy wykorzystaniu otrzymanych drogą chlorowania chloronitrozwiązków do produkcji 3,4-dwuchloroaniliny występujące zanieczyszczenia mogą być oddzielone w postaci amin na bardzo sprawnym próżniowym układzie rektyfikacyjnym (około 60 pól teoretycznych). Przy zastosowaniu tej metody pozostaje do rozwiązania dodatkowo problem utylizacji produktów ubocznych.

Sposób według wynalazku oparty na chlorowaniu p-chloronitrobenzenu gazowym chlorem w obecności bezwodnego chlorku żelazowego jako przenośnika chloru w temperaturze 95—105°C polega na odpowiednim obniżeniu stosunku molowego chloru do p-chloronitrobenzenu.

Najbardziej optymalny stosunek wynosi 0,85 mola chloru na 1 mol p-chloronitrobenzenu.

Otrzymuje się w tych warunkach praktycznie dwuskładnikową mieszaninę dającą się łatwo rozdzielić, zawierającą 80–85% 3,4-dwuchloronitrobenzenu i 15–20% nieprzereagowanego p-chloronitrobenzenu. W małych ilościach (1–2%) występuje jako zanieczyszczenie 3,4,5-trójkloronitrobenzen. Mieszaninę po chlorowaniu przemywa się 2 lub 3-krotnie gorącą wodą, suszy bezwodnym chlorkiem wapniowym i poddaje rektyfikacji pod zmniejszonym ciśnieniem w kolumnie o sprawności około 10 pól teoretycznych. Otrzymany jako przedgon p-chloronitrobenzen z niewielkimi ilościami 3,4-dwuchloronitrobenzenu zawracany jest do procesu chlorowania.

W zależności od wymagań stawianych produktowi rektyfikację prowadzi się do końca, lub przerywa po oddestylowaniu p-chloronitrobenzenu.

Sposób według wynalazku pozwala na znaczne podniesienie wydajności procesu oraz otrzymywanie produktu technicznego o dużej czystości. Ponadto eliminuje się całkowicie zagrożenie kłopotliwych odpadów organicznych tworzących się przy stosowaniu ekwimolarnych ilości reagentów.

Przykład. Do chloratora załadowuje się 27 g bezwodnego chlorku żelazowego, 450 g stopionego bezwodnego p-chloronitrobenzenu i 110 g p-chloronitrobenzenu zawróconego po rektyfikacji mieszaniny 3,4-dwuchloronitrobenzenu i p-chloronitrobenzenu z poprzedniej próby. Następnie w temperaturze 95–105°C wprowadza się przez bełkotkę gazowy chlor w ilości 175 g. W wyniku chlorowania otrzymuje się mieszaninę chloronitrozwiązków zawierającą 82% 3,4-dwuchloronitrobenzenu, 17% p-chloronitrobenzenu i 1% 3,4,5-trójkloronitrobenzenu.

Otrzymaną po chlorowaniu masę myje się trzykrotnie gorącą wodą, w celu usunięcia chlorku że-

lazowego i chlorowodoru oraz suszy bezwodnym chlorkiem wapniowym w temperaturze 30–40°C. Po odwodnieniu masę 650 g chloronitrozwiązków załadowuje się do kolby destylacyjnej i rektyfikuje pod ciśnieniem 35 mm Hg w kolumnie o sprawności około 10 pól teoretycznych. Pierwsza frakcja odbierana w granicach 137–157°C w ilości 110 g zawiera 98% nieprzereagowanego p-chloronitrobenzenu i 2% 3,4-dwuchloronitrobenzenu. W zależności od wymagań stawianych dla 3,4-dwuchloronitrobenzenu rektyfikację przerywa się lub prowadzi do końca.

W pierwszym przypadku otrzymuje się 540 g 98%-owego 3,4-dwuchloronitrobenzenu co stanowi 96,5% wydajności w stosunku do przereagowanego p-chloronitrobenzenu, w drugim przypadku 520 g 99,5%-owego produktu z wydajnością 94%.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania 3,4-dwuchloronitrobenzenu oparty na chlorowaniu stopionego p-chloronitrobenzenu gazowym chlorem w temperaturze 95–105°C w obecności przenośnika chloru **znamienny tym**, że na 1 mol p-chloronitrobenzenu wprowadza się chlor w ilości powyżej 0,85 mola, po czym otrzymany 3,4-dwuchloronitrobenzen oddziela się z mieszaniny poreakcyjnej zawierającej nieprzereagowany p-chloronitrobenzen, na drodze rektyfikacji próżniowej.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że odzyskany, nieprzereagowany, oddestylowany p-chloronitrobenzen zawraca się do procesu chlorowania.