ČESKÁ A SLOVENSKÁ FEDERATIVNÍ REPUBLIKA
(19)

FEDERÁLNÍ ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

269 903

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl. [4]
C 07 C 79/46

(21) PV 6110-87.U
(22) Přihlášeno 20 08 87

(40) Zveřejněno 13 10 89
(45) Vydáno 12 02 91

(75) Autor vynálezu KALÁ JIŘÍ ing.,
KALHOUSOVÁ MARTA ing., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy 6-chlor-3-nitrobenzoové kyseliny technické kvality

(57) Způsob přípravy kyseliny 6-chlor-3-nitrobenzoové technické kvality nitrací kyseliny 2-chlorbenzoové kyselinou dusičnou tak, že nitrace se provádí při teplotě 50 až 60 °C v suspenzi, přičemž dehydratační schopnost reakční směsi je nastavena na hodnotu 4,5 po ukončení reakce, dávkování kyseliny dusičné do suspenze se provádí v průběhu 2 h a surová kyselina 6-chlor-3-nitrobenzoová se čistí extrakcí horkou vodou a krystalizací při 40 °C.

CS 269903 B1

Vynález se týká způsobu přípravy 6-chlor-3-nitrobenzoové kyseliny technické kvality, kterou lze po redukci na 6-chlor-3-aminobenzoovou kyselinu použít jako barvářský polotovar pro synthezu pigmentů Cromophthalového typu.

V literatuře uváděné postupy přípravy 6-chlor-3-nitrobenzoové kyseliny technické kvality vycházejí vesměs z nitrace 2-chlorbenzoové kyseliny v kapalné homogenní fázi přebytkem kyseliny dusičné v prostředí vysokého nadbytku kyseliny sírové charakterizovaného dehydratační schopností DS = cca 14, eventuálně z 6-chlor-3-nitrotoluenu, který se oxiduje kyselinou dusičnou při 140 až 150 °C. Při výše uvedené nitraci 2-chlorbenzoové kyseliny je uváděna tvorba cca 15% 2-chlor-3-nitrobenzoové kyseliny, a proto se provádí rekrystalizace 6-chlor-3-nitrobenzoové kyseliny z vody při 40 °C. Nyní bylo zjištěno, že 6-chlor-3-nitrobenzoová kyselina se připraví velmi výhodně podle tohoto vynálezu.

Způsob přípravy 6-chlor-3-nitrobenzoové kyseliny spočívá podle vynálezu v tom, že se provádí nitrace 2-chlorbenzoové kyseliny v suspenzi při teplotě 50 až 60 °C, dehydratační schopnost (DS) reakční směsi se nastavuje na hodnotu DS = 4,5 při ukončení reakce, přičemž se kyselina dusičná do suspenze předloží v průběhu 2 hodin a po vymíchání a ochlazení reakční směsi se separuje surová 6-chlor-3-nitrobenzoová kyselina, která se eventuálně čistí extrakcí horkou vodou a krystalizací z vody při 40 °C.

Vlastní nitrace 2-chlorbenzoové kyseliny se provádí tak, že do směsi kyseliny sírové, popřípadě i recirkulovaného kyselého matečného filtrátu z předchozí operace a dále vypočteného množství vody (k nastavení DS = 4,5 při ukončení reakce) se za míchání suspenduje 2-chlorbenzoová kyselina (lze použít i vodnou pastu) a vsádka se vyhřeje na cca 50 °C. Do vytemperované suspenze se potom vnáší HNO_3 takovou rychlostí, aby teplota suspenze zůstala stabilní v rozsahu 55 ± 2 °C. Po ukončení reakce a ochlazení reakční směsi na 25 °C se pevná surová 6-chlor-3-nitrobenzoová kyselina odfiltruje a po dvojnásobném promytí studenou vodou vysuší a nebo po čtyřnásobné extrakci vodou při 95 °C se krystalizuje z extraktu čistá 6-chlor-3-nitrobenzoová kyselina při teplotě 40 °C. Proti dosud publikovaným způsobům přípravy 6-chlor-3-nitrobenzoové kyseliny se vyznačuje nový postup technologickou schůdností v provozním měřítku, nesrovnatelně nižšími odpady, protože lze při nitraci 2-chlorbenzoové kyseliny využívat jako reakční médium kyselý filtrát z předchozí operace, popřípadě používat surovinu obsahující vodu a recirkulovat kyselý filtrát až do dosažené mezní hodnoty DS = 4,5. V předchozích postupech přípravy 6-chlor-3-nitrobenzoové kyseliny bylo přímé použití kyselých filtrátů vyloučené, protože separaci 6-chlor-3-nitrobenzoové kyseliny muselo předcházet zředění reakční směsi ledovou tříští, čímž se naředil kyselý filtrát a stal se nepoužitelným v další nitrační operaci. Další výhodou uvedeného postupu je použití vícenásobné extrakce 6-chlor-3-nitrobenzoové kyseliny horkou vodou, čímž se výrazným způsobem snižují nároky na objem krystalizačního kotle.

Následující příklady ilustrují provedení podle vynálezu.

Příklad 1

Do Kellerovy baňky opatřené hrablovým míchadlem, teploměrem, zpětným chladičem a odměrnou nálevkou bylo za míchání předloženo 94,3 g destilované vody k regulaci hodnoty DS na 4,5 a dále po částech vneseno za chlazení 600 g 96% H_2SO_4 tak, aby teplota nepřestoupila 50 °C. Potom bylo za intenzivního míchání předloženo a suspendováno 78,3 g 2-chlorbenzoové kyseliny. Po 30 minutovém vymíchání na teplotě 50 °C bylo zahájeno dávkování 35,4 g (26 ml) 98% dýmavé kyseliny dusičné tak, aby teplota reakční směsi nepřekročila 55 ± 2 °C. Celková doba dávkování činila 2 h. Po skončeném dávkování byla reakční směs ještě 4 h držena na teplotě 55 °C, aby substrát totálně zreagoval. Potom byla reakční směs ochlazena na 20 °C a surová 6-chlor-3-nitrobenzoová kyselina odfiltrována přes polypropylenovou plachetku. Po promytí 2x 280 ml destilované vody bylo získáno 107 g vodné pasty a po vysušení při 110 °C získáno 90 g 6-chlor-3-nitrobenzoové kyseliny (t. j. 89,3 % teorie) s teplotou tání 154 až 159 °C. Složení produktu (podle HPLC analýzy): 88 % 6-chlor-3-nitrobenzoové kyseliny a 8,5 % 2-chlor-3-nitrobenzoové kyseliny.

Příklad 2

Do 5 l Kellerovy baňky, opatřené zařízením podle příkladu 1, bylo předloženo 496 g destilované vody k regulaci hodnoty DS = 4,5 a potom vneseno po částech 495 g matečného filtrátu z příkladu 1 (obsahuje 86,3 g H_2O) a potom ještě 3 191 g 96% H_2SO_4 tak, aby teplota nepřekročila 50 °C. Potom bylo za míchání suspendováno v reakční směsi 469,8 g suché 2-chlorbenzoové kyseliny. Po 30 minutovém míchání na teplotě 50 °C bylo zahájeno dávkování 212,4 g dýmavé kyseliny dusičné tak, aby teplota reakční směsi nepřekročila 55 ± 2 °C. Doba dávkování HNO_3 činila 2 h, doba vymíchávání při 55 °C 4 h. Potom byla reakční směs ochlazena na 20 °C a suspenze 6-chlor-3-nitrobenzoové kyseliny odfiltrována přes polypropylenovou plachetku. Po promytí filtračního koláče 2x 1 500 ml destilované vody byl filtrační koláč rozmíchán ve 3 l destilované vody a směs vyhřáta na 95 °C. Takto získaná horká směs byla vpravena do vytemperované děličky a po rozvrstvení fází horní vodná vrstva přepuštěna do míchaného krystalizátoru, kde byla při 40 °C krystalována 6-chlor-3-nitrobenzoová kyselina, která byla potom odfiltrována a po vysušení získána frakce č. 1 (m = 137,5 g) o složení 87,6 % 6-chlor-3-nitrobenzoové kyseliny (teplota tání = 147 až 155 °C). Spodní organická vrstva, vlastně tavenina nitrochlorbenzoových kyselin ve směsi s vodou v krystalizátoru byla po doplnění na 2 l vodou 95 °C znovu extrahována a vodný extrakt opět přepuštěn do krystalizátoru a již uvedeným postupem získáno 46 g frakce č. 2 o složení 91 % 6-chlor-3-nitrobenzoové kyseliny a 6,3 % 2-chlor-3-nitrobenzoové kyseliny (teplota tání = 157 až 158 °C). Výše uvedený cyklus zpracování taveniny nitrochlorbenzoových kyselin byl ještě 2x opakován a získány frakce č. 3 (m = 89 g) 92 % 6-chlor-3-nitrobenzoové kyseliny a 5,7 % 2-chlor-3-nitrobenzoové kyseliny s teplotou tání = 157 až 159 °C a dále frakce č. 4 (m = 36 g) 96,2 % 6-chlor-3-nitrobenzoové kyseliny a 1,9 % 2-chlor-3-nitrobenzoové kyseliny s teplotou tání 161 až 162 °C.

Zbývající organická vrstva po 4. extrakci byla rekrystalizována ze směsi 120 ml etanolu a 400 ml destilované vody a získána frakce č. 5 (m = 194 g) 83 % 6-chlor-3-nitrobenzoové kyseliny a 7 % 2-chlor-3-nitrobenzoové kyseliny s teplotou tání = 154,6 až 156,2 °C.

Celkem bylo získáno 492,5 g 6-chlor-3-nitrobenzoové kyseliny, t. j. 81,4 % na nasazenou 2-chlorbenzoovou kyselinu.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy kyseliny 6-chlor-3-nitrobenzoové technické kvality nitrací kyseliny 2-chlorbenzoové kyselinou dusičnou, vyznačující se tím, že nitrace se provádí při teplotě 50 až 60 °C v suspenzi, přičemž dehydratační schopnost reakční směsi je nastavena na hodnotu 4,5 po ukončení reakce, dávkování kyseliny dusičné do suspenze se provádí v průběhu 2 h a surová kyselina 6-chlor-3-nitrobenzoová se čistí extrakcí horkou vodou a krystalizací při 40 °C.