



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

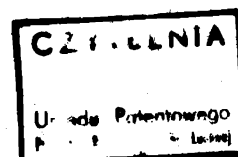
Zgłoszono: 21.10.78 (P. 210429)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 05.05.80

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1982

Int. Cl.³
C07C 39/08



Twórcy wynalazku: Bolesław Hancyk, Jacek Kokosiński

Uprawniony z patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa
(Polska)

Sposób wydzielania hydrochinonu z mieszanin poreakcyjnych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania hydrochinonu z mieszanin poreakcyjnych, stanowiący uzupełnienie metod otrzymywania hydrochinonu.

Znane jest wytwarzanie hydrochinonu przez utlenianie aniliny za pomocą dwutlenku manganu do p-benzochinonu i jego redukcję do hydrochinonu za pomocą hydrazyny lub jej pochodnych, a także przez redukcję p-benzochinonu do hydrochinonu żelazem bezpośrednio w mieszaninie po utlenianiu aniliny i redukcji nadmiaru dwutlenku manganu nadlenkiem wodoru. Ze względu na obecność szlamów i rozpuszczonych soli nieorganicznych, wytworzony hydrochinon wydzielają się przez ekstrakcję przy użyciu rozpuszczalników organicznych typu estrów lub eterów. Bardzo dobra rozpuszczalność hydrochinonu w tych rozpuszczalnikach wymaga praktycznie całkowitego ich odparowania przy wydzielaniu produktu. Pociąga to za sobą konieczność żmudnego wydobywania z aparatów wyparnych suchego surowego hydrochinonu. Operacja ta stanowi źródło zagrożenia dla obsługi i powoduje straty produktu.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że jeżeli do roztworu hydrochinonu w rozpuszczalniku organicznym typu estrów lub eterów np. octanie etylowym lub eterze izopropylowym otrzymanego w wyniku ekstrakcji mieszaniny poreakcyjnej, wprowadzi się wodny roztwór hydrochinonu po jego krystalizacji i taką mieszaninę podda destylacji, to w miarę

2

oddestylowania azeotropu rozpuszczalnika i wody, hydrochinon przechodzi z warstwy organicznej do wody i w wyniku uzyskuje się wodny roztwór hydrochinonu z którego po oziębieniu wypada czysty hydrochinon.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania hydrochinonu wytworzonego w procesie utleniania aniliny dwutlenkiem manganu i redukcji powstałego p-benzochinonu żelazem, hydrazyną lub jej pochodnymi, które wprowadza się bezpośrednio do mieszaniny poreakcyjnej po wcześniejszym zredukowaniu zawartego w niej nadmiaru dwutlenku manganu nadlenkiem wodoru. Wytworzony hydrochinon wydzielają się z mieszaniny poreakcyjnej przez ekstrakcję rozpuszczalnikiem organicznym nie mieszącym się z wodą, tworzącym z nią heterogeniczny azeotrop, korzystnie octanem etylowym lub eterem izopropylowym, a następnie przez dodanie do ekstraktu kugów z krystalizacji hydrochinonu, destylację azeotropową uzyskanej mieszaniny i krystalizację produktu z wodnej pozostałości.

Sposób według wynalazku upraszcza technologicznie operację wydzielania produktu oraz pozwala na uniknięcie jego strat powstających przy konwencjonalnym wydzielaniu hydrochinonu z ekstraktu.

Przykład I. Do mieszaniny wprowadza się 388 kg wody i 65 kg kwasu siarkowego stężonego. Do uzyskanego roztworu o temperaturze 40° do-

zuje się 33 kg aniliny. Uzyskuje się 486 kg roztworu siarczuanu aniliny.

Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło kotwiczne wprowadza się 162 kg wody, 15 kg braunsztynu (w przeliczeniu na 100%-owy dwutlenek manganu) i 65 kg kwasu siarkowego stężonego. Całość schładza się do temperatury 5°C po czym rozpoczyna się dozowanie roztworu siarczuanu aniliny z szybkością 162 kg na godzinę, utrzymując temperaturę w reaktorze w granicach 5–8°C. Łącznie wprowadza się 486 kg roztworu siarczuanu aniliny. W czasie dozowania roztworu wprowadza się do reaktora 60 kg braunsztynu, porcjami po 15 kg, w półgodzinnych odstępach czasu. Całość miesza się w temperaturze 5–10°C przez dalsze 7 godzin, po czym, nie przerywając mieszania, wprowadza się do reaktora w ciągu pół godziny 3,44 kg perhydrolu (w przeliczeniu na 100%-owy nadtlenek wodoru). Następnie zawartość reaktora zobojętnia się do wartości pH 7 i w temperaturze 5–10°C redukuje się wprowadzając 15,1 kg wodzianu hydrazyny (w przeliczeniu na 100%-owy) i utrzymuje mieszaninę reakcyjną w tej temperaturze przez 1 godzinę. Mieszaninę poreakcyjną filtruje się, a przesącz ekstrahuje się trzykrotnie 100 kg eteru izopropylowego. Uzyskany ekstrakt miesza się z 200 kg wodnego roztworu po krystalizacji hydrochinonu i oddestylowuje się octan etylu w postaci azeotropu z wodą. Pozostały wodny roztwór hydrochinonu oziębia się w celu wykrystalizowania produktu. Po filtracji i suszeniu uzyskuje się 31,3 kg hydrochinonu o temperaturze top. 170–172°C. Wydajność w przeliczeniu na użytą anilinę wynosi 80%. Dodatkowa krystalizacja z wody przy użyciu ługów obiegowych daje hydrochinon o czystości kwalifikującej go do stosowania w fotografii.

Przykład II. Do mieszaniny poreakcyjnej uzyskanej w wyniku utleniania aniliny i redukcji nadmiaru braunsztynu za pomocą nadtlenku wodoru według sposobu opisanego w przykładzie I, w temperaturze 5–10°C wprowadza się 9,7 kg hydrazyny i utrzymuje się mieszaninę w tej temperaturze przez 1 godzinę. Z mieszaniny poreakcyjnej wydziela się hydrochinon sposobem według wynalazku opisanym w przykładzie I. Uzyskuje się 31,3 kg hydrochinonu o temperaturze topnienia 170–172°C. Wydajność w przeliczeniu na użytą anilinę wynosi 80%.

Przykład III. Do mieszalnika wprowadza się 194 kg wody i 32,5 kg kwasu siarkowego stężonego.

go. Do uzyskanego roztworu o temperaturze 40° dozuje się 16,5 kg aniliny. Uzyskuje się 243 kg roztworu siarczuanu aniliny.

Do reaktora z miernika wprowadza się 81 kg wody, 7,5 kg braunsztynu (w przeliczeniu na 100%-owy dwutlenek manganu) i 34 kg kwasu siarkowego stężonego. Całość schładza się do temperatury 5°C, po czym rozpoczyna się dozowanie roztworu siarczuanu aniliny z szybkością 81 kg na godzinę, utrzymując temperaturę w reaktorze w granicach 5–8°C. Łącznie wprowadza się 243 kg roztworu siarczuanu aniliny. W czasie dozowania roztworu wprowadza się do reaktora 30 kg braunsztynu porcjami po 7,5 kg, w półgodzinnych odstępach czasu. Całość miesza się w temperaturze 5–10°C w ciągu dalszych 7 godzin, po czym, nie przerywając mieszania, wprowadza się do reaktora w ciągu pół godziny 1,72 kg perhydrolu (w przeliczeniu na 100%-owy nadtlenek wodoru). Następnie wprowadza się 12 kg opilek żelaznych i po ogrzaniu zawartości reaktora do 70°C redukuje się zawarty w mieszaninie p-benzochinon w ciągu 1 godziny. Mieszaninę poreakcyjną filtruje się na gorąco, a przesącz ekstrahuje się trzykrotnie 50 kg octanu etylowego. Uzyskany ekstrakt miesza się ze 100 kg wodnego roztworu po krystalizacji hydrochinonu i oddestylowuje się octan etylowy w postaci azeotropu z wodą. Pozostały wodny roztwór hydrochinonu oziębia się w celu wykrystalizowania produktu. Po filtracji i suszeniu uzyskuje się 16,4 kg hydrochinonu o tt 170–172°C. Wydajność w przeliczeniu na użytą anilinę wynosi 84%. Powtórna krystalizacja z wody przy użyciu ługów obiegowych daje hydrochinon o czystości kwalifikującej go do stosowania w fotografii.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wydzielania hydrochinonu z mieszanin poreakcyjnych po utlenianiu aniliny dwutlenkiem manganu, redukcji jego nadmiaru nadtlenkiem wodoru i redukcji p-benzochinonu bezpośrednio w mieszaninie za pomocą reduktorów takich jak żelazo, hydrazyna lub jej pochodne a następnie ekstrakcji mieszaniny poreakcyjnej rozpuszczalnikiem organicznym typu estrów takim jak octan etylowy lub eterów takim jak eter izopropylowy znamienny tym, że uzyskany ekstrakt miesza się z wodnym roztworem po krystalizacji hydrochinonu, a następnie poddaje destylacji azeotropowej i z pozostałego wodnego roztworu wydziela się produkt przez krystalizację.