



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

224015
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 76/06

(22) Prihlášené 06 07 81
(21) (PV 5197-81)

(40) Zverejnené 25 03 83

(45) Vydané 15 04 86

(75)

Autor vynálezu

HAUSKRECHT PETER ing., FANČOVIČ KAROL ing. CSc., HUSÁR ŠTEFAN
dipl. tech., VIOLOVÁ ANNA ing., RAJNOHA FRANTIŠEK ing., VANEK
JÁN, BRATISLAVA

(54) Spôsob čistenia 3-metyl-4-nitrofenolu a jeho sodnej soli kryštalizáciou

1

Vynález sa týka spôsobu čistenia 3-metyl-4-nitrofenolu a jeho sodnej soli kryštalizáciou.

Na výrobu prípravkov na ochranu rastlín ako napríklad O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenol)tiofosfátu a 3-metyl-4dimetylamínofenyl-3-metylkarbomátu sa používa 3-metyl-4-nitrofenol.

Z početných spôsobov prípravy 3-metyl-4-nitrofenolu sa najčastejšie používajú tieto: reakcia m-toluidínu s kyselinou sírovou a dusitanom sodným, priama nitrácia 3-metylphenolu, hlavne však nitrozácia 3-metylphenolu na 3-metyl-4-nitrozofenol s následnou oxidáciou na 3-metyl-4-nitrofenol pomocou kyseliny dusičnej, peroxidu vodíka a iných oxidačných činidiel. Oxidáciou 3-metyl-4-nitrozofenolu kyselinou dusičnou na 3-metyl-4-nitrofenol popisuje ČSSR AO 146 179.

Prípravu 3-metyl-4-nitrofenolu v prostredí roztoku minerálnej kyseliny s následnou oxidáciou 3-metyl-4-nitrozofenolu kyselinou dusičnou popisuje ČSSR AO 149 726. Podobnú prípravu, avšak v prostredí nižších alkoholov DOS 2 236 571. Produkt sa vo všetkých troch prípadoch získava jeho vykryštalizovaním, filtráciou, premytím a vysušením.

Čistenie 3-metyl-4-nitrofenolu v prítomnosti vodného roztoku hydrogensířičitanu sodného alebo draselného popisuje japonský

2

patent 21 241 (1964). Čistením 3-metyl-4-nitrofenolu a jeho sodnej soli kryštalizáciou v prítomnosti sodných solí minerálnych kyselín sa zaoberá ČSSR AO 147 502 a je podrobne popísané v článku Macko J., Vaňo J., Ďulák K., Chem. prům. 29/54 č. 8, 408 (1979).

Postup podľa vynálezu umožňuje čistenie 3-metyl-4-nitrofenolu a jeho sodnej soli obsiahnutých vo vodnom roztoku alebo suspenzii pozostávajúcej z prevedenia celkového voľného 3-metyl-4-nitrofenolu na 3-metyl-4-nitrofenolát sodný pôsobením vodného roztoku hydroxidu sodného s výhodou tak, aby vznikol 18 až 40%ný roztok alebo suspenzia 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného pri teplote 50 až 100 °C, pričom kryštalizácia 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného ochladením prebieha v prítomnosti anorganických solí tak, že vo vodnom roztoku alebo suspenzii sú prítomné najmenej dve rôzne anorganické soli a prevádza sa za adiabatických podmienok pri postupne sa znižujúcej hodnote tlaku v systéme z atmosférického tlaku na tlak rovný 1,3 kPa s následným odfiltrovaním produktu. Je tiež možné čistiť 3-metyl-4-nitrofenol znečistený minerálnymi kyselinami najčastejšie kyselinou sírovou a kyselinou dusičnou, neutralizovanými taktiež hydroxidom sodným, v hmotnostnom pomere 3-metyl-4-nitrofenol ku kyseline v rozmedzí 3 ku 1 až 30 ku 1, že 3-

-metyl-4-nitrofenolát sodný adiabaticky kryštalizuje z roztoku najmenej dvoch anorganických solí vzniknutých neutralizáciou prítomných kyselín.

Ďalej je možné kryštalizáciu 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného robiť v prostredí recyklovaných matečných lúhov z predchádzajúcej kryštalizácie. Recyklované matečné lúhy možno s výhodou použiť pri riedení hydroxidu sodného použitého na neutralizáciu 3-metyl-4-nitrofenolu.

Výhodou nového spôsobu čistenia 3-metyl-4-nitrofenolu a jeho sodnej soli kryštalizáciou podľa tohoto postupu vynálezu je, že chladenie roztoku produktu a zakoncentrovanie prebieha adiabaticky za zníženého tlaku a využitia tepelného obsahu roztoku produktu. Odpadá potreba chladiaceho agregátu a chladiaceho okruhu.

Roztok alebo suspenzia produktu sa vznikajúcou vodnou parou premieša. Nie je potrebné pridávať anorganickú soľ, vzniká priamo pri spracovaní, alebo je prítomná v recirkulujúcich matečných lúhoch. Obsah solí významne znižuje rozpustnosť produktu. Celkové množstvo matečných lúhov odpadajúcich pri výrobe je menšie. Východzia koncentrácia technického produktu nie je významná. Získaný produkt je možné ďalej bezokladne spracovať. Pri spôsobe čistenia 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného podľa tohoto vynálezu vznikajú po oddelení kryštalického 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného matečné lúhy s menším obsahom rozpustného 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného ako pri doteraz známom spôsobe podľa čs. AO 147 502.

Prínosom vynálezu oproti čs. AO 147 502 je, že sa môže použiť technický 3-metyl-4-nitrofenol získaný podľa čs. AO 149 726, ktorý obsahuje 50 až 60 % 3-metyl-4-nitrofenolu. V príkladoch v čs. AO 147 502 sa používa 3-metyl-4-nitrofenol čistoty 80 až 95 %. Pri kryštalizácii 3-metyl-4-nitrofenolu sa pridáva Na_2CO_3 , ktorého množstvo sa pohybuje priemerne 277 kg na 1 tonu 90 % 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného. Z matečných lúhov sa získava zvyšný 3-metyl-4-nitrofenol vyzrážaním minerálnou kyselinou a následnou neutralizáciou vyzrážaného 3-metyl-4-nitrofenolu roztoku s NaOH . Technický 3-metyl-4-nitrofenol podľa čs. AO 149 726 obsahuje matečné kyseliny, neutralizáciou ktorých sa vyvinie teplo, ktoré zároveň slúži k vyhriatiu zmesi, pričom zvyšné množstvo tepla sa dodá bežným spôsobom. Čiastočnou recirkuláciou matečných lúhov odpadne pracovné zrážanie matečných lúhov, neutralizácia vyzrážaného 3-metyl-4-nitrofenolu a opätovná kryštalizácia 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného.

Množstvo minerálnych solí v odpadných vodách je omnoho nižšie ako pri čs. AO 147 502. Pridávaná Na_2CO_3 podstatne zvyšuje pracovnosť výroby, zhoršuje akosť odpadných vôd, predovšetkým ich solimitu a alkalitu. Pri neutralizácii odpadných vôd s minerál-

nými kyselinami soli unikajúci CO_2 robí problémy, hlavne penenie roztoku.

Príklad 1

Do banky sa predložilo 170 g technického 3-metyl-4-nitrofenolu o koncentrácii 52,3 % hmotn., zvyšok bola kyselina sírová, kyselina dusičná a voda. Pridá sa vodný roztok hydroxidu sodného o koncentrácii 17 % hmotn. za zvyšovania teploty na 50 °C, až do dosiahnutia hodnoty pH rovnaj 8,7. Zmes sa zohriala na 95 °C a pridá sa 28 g uhlíkatu sodného. Po 20 minútovom miešaní sa banka napojila na zdroj vaku a adiabaticky chladila pri postupne sa znižujúcom tlaku, v takej miere, aby sa zvládlo penenie suspenzie až na hodnotu 2,6 kPa.

Po odfiltrovaní sa získalo 125 g 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného o koncentrácii 77,2 percent hmot., čo predstavuje výťažok 93,7 percent teórie. Koncentrácia 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného v matečných lúhoch po oddelení kryštalického 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného bola 21 500 mg/l.

Príklad 2

Postup ako v príklade 1, s tým rozdielom, že sa pridalo 25 g síranu sodného. Po odfiltrovaní sa získalo 119 g 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného o koncentrácii 79,3 % hmotn., čo predstavuje 93,1 %-ný výťažok vzhľadom na teóriu.

Príklad 3

Postup ako v príklade 2, s tým rozdielom, že sa použil roztok hydroxidu sodného o koncentrácii 20 % hmot., pripravený z vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentrácii 43 percent hmot. riedením matečnými lúhmi z príkladu 2. Po vyhriatí suspenzie na 95 °C sa pridalo 5 g síranu sodného a suspenzia sa adiabaticky ochladila na 15 °C.

Po odfiltrovaní sa získalo 123 g 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného o koncentrácii 79,5 % hmotn., čo zodpovedá výťažku 96,5 % teórie.

Príklad 4

Postup ako pri príklade 2, s tým rozdielom, že sa pridalo 25 g síranu sodného, ktorý obsahoval 0,15 % hmotn. síranu zinočnatého.

Po odfiltrovaní sa získalo 128 g 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného o koncentrácii 76,5 % hmotn., čo zodpovedá výťažku 96,1 % teórie.

Príklad 5

Postup ako v príklade 2, s tým rozdielom, že sa pridalo 20 g síranu sodného a 5 g dusitanu sodného. Po odfiltrovaní sa získalo 125 gramov 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného o koncentrácii 76,5 hmotn., čo predstavuje výťažok 94,1 % teórie.

Príklad 6

Do banky sa predložilo 50 g technického 3-metyl-4-nitrofenolu o koncentrácii 52,6 % hmotn., zvyšok bola kyselina dusičná 0,26 percent hmotn., kyselina sírová 12,23 % hmotn. a voda.

Pridá sa vodný roztok hydroxidu sodného o koncentrácii 17 % hmotn. za zvyšovania teploty na 50 °C, až do dosiahnutia hodnoty pH rovnej 9,7.

Zmes sa zohriala na 95 °C a pridá sa 5 g síranu sodného. Po 20 minútovom miešaní sa banka napojila na zdroj vaku a adiabaticky ochladila pri postupne sa znižujúcom tlaku v takej miere, aby sa zvládlo penenie suspenzie až na hodnotu 2,6 kPa. Po od-filtrovaní sa získalo 32 g 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného o koncentrácii 69,7 % hmotn., čo zodpovedá výťažku 89,1 % teórie. Postup sa opakoval s novou dávkou 50 g technického 3-metyl-4-nitrofenolu tak, ako bolo popí-

sané v predchádzajúcom odstavci, s tým rozdielom, že pridávaný hydroxid sodný sa získal riedením vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentrácii 43 % hmotn. matečnými lúhmi z predchádzajúceho pokusu a nebol pridávaný žiaden síran sodný. Pridávaný roztok hydroxidu sodného mal koncentráciu 16 percent hmotnostných. Výťažok bol 94,1 % hmotn. teórie.

Štvornásobným opakovaním tohoto postupu boli postupne získané výťažky 93,6 %, 95,8 %, 95,6 % a 96,2 % teórie.

Koncentrácie 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného po oddelení vykryštalizovaného 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného boli 14400 mg/l, 15200 mg/l, 13700 mg/l.

Vynález je možné použiť v technologickom postupe prípravy 3-metyl-4-nitrofenolu alebo 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného, tiež pri postupoch, kde sú uvedené látky východzími produktami alebo medziproduktami.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob čistenia 3-metyl-4-nitrofenolu a jeho sodnej soli obsiahnutých vo vodnom roztoku alebo v suspenzii pozostávajúci z prevedenia celkového voľného 3-metyl-4-nitrofenolu na 3-metyl-4-nitrofenolát sodný pôsobením vodného roztoku hydroxidu sodného s výhodou tak, aby vznikol 18 až 40% roztok alebo suspenzia 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného pri teplote 50 až 100 °C, pričom kryštalizácia 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného ochladením prebieha v prítomnosti anorganickkej soli a vyznačujúci sa tým, že vo vodnom roztoku alebo suspenzii sú prítomné najmenej dve rôzne anorganické soli a prevádza sa za adiabatických podmienok pri postupne sa znižujúcej hodnote tlaku v systéme z atmosferického tlaku na tlak rovný 1,3 kPa s následným oddelením 3-metyl-4-

-nitrofenolátu sodného od matečných lúhov.

2. Spôsob podľa bodu 1 s tým rozdielom, že východzí 3-metyl-4-nitrofenol je znečistený minerálnymi kyselinami, najčastejšie kyselinou sírovou a kyselinou dusičnou, neutralizovanými taktiež hydroxidom sodným, v hmotnostnom pomere 3-metyl-4-nitrofenol ku kyselině v rozmedzí 3 ku 1 až 50 ku 1 vyznačený tým, že 3-metyl-4-nitrofenolát sodný kryštalizuje z roztoku najmenej dvoch anorganických solí vzniknutých neutralizáciou prítomných kyselín.

3. Spôsob podľa bodu 1 a 2 vyznačený tým, že kryštalizácia 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného prebieha v prostredí recyklovaných matečných lúhov z predchádzajúcej kryštalizácie.