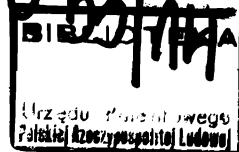


Opublikowano dnia 23 kwietnia 1963 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 46841

Kl. 12 o, 11
Kl. internat. C 07 c

Instytut Przemysłu Organicznego*)

Warszawa, Polska

Sposób wytwarzania kwasu tróchlorooctowego

Patent trwa od dnia 10 sierpnia 1961 r.

Kwas tróchlorooctowy posiada zastosowanie jako półprodukt do wytwarzania środków ochrony roślin oraz preparatów farmaceutycznych. Z dotychczas znanych metod jego otrzymywania znaczenie techniczne posiadają procesy chlorowania kwasu octowego oraz utleniania chlorału ewentualnie jego wodzianu kwasem azotowym.

Metodę chlorowania stosowano dla wielotonażowej produkcji opartej w zasadzie na wykorzystaniu odpadów po wydzieleniu kwasu chlorooctowego.

Według tej metody kwas tróchlorooctowy uzyskiwany jest z wydajnością około 90%. Zawiera on obok niedochlorowanych półproduktów również i ciemno zabarwione produkty rozkładu tworzące się podczas długotrwałego procesu

chlorowania prowadzonego w temperaturze podwyższonej do 160—180°C. Ponadto wadą tej metody jest również mała wydajność produktu z jednostki objętości aparatury. Spowodowane to jest długim czasem trwania cyklu chlorowania, przekraczającym znacznie 100 godzin, mimo stosowania różnego rodzaju katalizatorów.

Produkt o znacznie wyższym stopniu czystości uzyskiwany jest metodą utleniania wodzianu chlorału stężonym kwasem azotowym, szczególnie według metody zmodyfikowanej polegającej na prowadzeniu procesu w temperaturze poniżej 45°C. W metodzie klasycznej kwas tróchlorooctowy otrzymywano z wydajnością nie przekraczającą 65%, a w zmodyfikowanej 77%, mimo zastosowania dużego nadmiaru kwasu azotowego. Według danych literaturowych kwas azotowy stosuje się w ilości co najmniej 2,2 mola na 1 mol chlorału. Przyczyną otrzymywania tak niskich wydajności jest występujące częściowo rozkładowe utlenianie chlorału do produktów gazo-

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są: Zbigniew Biernacki, Stefan Jerzak i Tadeusz Ostrowski.

wych w wyniku zbyt burzliwego, silnie egzotermicznego przebiegu procesu. W związku z uzyskiwaniem niskich wydajności oraz stosowaniem nadmiaru kwasu azotowego, koszt surowców jest wyższy dla metody utleniania w porównaniu z metodą chlorowania. Z uwagi jednak na przeszło dziesięciokrotnie większą wydajność produktu, przypadającą na jednostkę objętości instalacji, metodą chlorowania może być racjonalna dla małotonażowej produkcji.

Stwierdzono, że przez odpowiedni dobór parametrów i regulowanie szybkości procesu utleniania chloralu lub jego wodzianu kwasem azotowym można uniknąć niedogodności znanej metody i otrzymywać kwas tróchlorooctowy z większą wydajnością przy znacznie mniejszym zużyciu kwasu azotowego.

W tym celu proces wytwarzania kwasu tróchlorooctowego prowadzi się w 3 etapach. W dwóch początkowych wprowadza się kwas azotowy w ilości 1,3 do 2,0 moli na mol chloralu. W pierwszym etapie dodaje się 0,1 do 0,5 części całkowitej ilości kwasu azotowego. Pozostałą jego ilość wkrapla się w trakcie drugiego etapu. Wyrzewanie mieszaniny poreakcyjnej ze stopniowym wzrostem temperatury stanowi ostatni etap procesu utleniania. W pierwszym etapie stosowany jest kwas azotowy 45 — 85%-owy, a w drugim o takim samym stężeniu lub wyższym. Pierwszy etap utleniania przebiega w temperaturze 50—80°C drugi 75—85°C i trzeci do 120°C.

Prowadzenie procesu sposobem według wynalazku zapobiega rozkładowemu utlenianiu chloralu, umożliwiając otrzymanie kwasu tróchlorooctowego z wydajnością około 95%. Wydajność czystego produktu wydzielonego z mieszaniny poreakcyjnej drogą frakcjonowanej destylacji wynosi 90—95%. Rezultaty te uzyskiwane są przy użyciu kwasu azotowego w ilościach nieprzekraczających praktycznie 1,9 mola na mol chloralu, a więc znacznie mniejszych niż to przewidują metody stosowane dotychczas. W przypadku użycia w pierwszym i drugim etapie utleniania 63% kwasu azotowego stosowany jest on w ilości 1,9 mola na mol chloralu. Zastosowanie natomiast w drugim stadium procesu kwasu azotowego o wyższym stężeniu pozwala na obniżenie ogólnej jego ilości do 1,7 a nawet 1,3 mola na mol chloralu. Podane wyżej stężenie kwasu azotowego dotyczą procesu utleniania chloralu. Natomiast podczas stosowania jego wodzianu należy używać kwasu azotowego o od-

powiednio wyższym stężeniu. W przypadku wyodrębniania kwasu tróchlorooctowego z mieszaniny poreakcyjnej za pomocą frakcjonowanej destylacji otrzymany kwas azotowy może być zawrócony do procesu utleniania.

Przykład I. Do 12,1 części wagowych chloralu, umieszczonego w reaktorze i ogrzanego do temperatury 50°C, wprowadza się szybko podczas mieszania 4,0 części wagowe 63%-owego kwasu azotowego. Temperatura podnosi się samorzutnie do około 80°C. W tej temperaturze reakcja zachodzi bez doprowadzania ciepła z zewnątrz. Od chwili zmniejszenia intensywności wydzielania się tlenków azotu rozpoczyna się wprowadzenie 11,3 części wagowych 63% kwasu azotowego. Całkowita ilość dodanego kwasu wynosi 1,9 mola na mol chloralu. Po ustaniu widocznego wydzielania się tlenków azotu ogrzewa się zawartość reaktora stopniowo w ciągu 3 godzin od temperatury 80° do 120°C. Analiza mieszaniny poreakcyjnej wykazuje utworzenie kwasu tróchlorooctowego z wydajnością 95%. W wyniku frakcjonowanej destylacji otrzymuje się kwas tróchlorooctowy z wydajnością 90—95%. Przykład II. Sposób prowadzenia procesu i uzyskiwane wyniki są analogiczne jak w przykładzie 1, za wyjątkiem zastosowania w drugim etapie utleniania 5,9 części 63%-owego i 2,9 części 98% kwasu azotowego. Ogólna ilość dodanego kwasu azotowego wynosi około 1,7 mola na mol chloralu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kwasu tróchlorooctowego przez, utlenianie chloralu ewentualnie wodzianu chloralu stężonym kwasem azotowym, znamienny tym, że kwas azotowy stosuje się w ilości 1,3—2,0 moli na mol chloralu, przy czym utlenianie prowadzi się stopniowo, rozpoczynając od 45—85%-owego kwasu azotowego przy użyciu 0,1—0,5 całkowitej jego ilości w temperaturze 50—80°C, a pozostałą część kwasu azotowego, o stężeniu 50—100% wprowadza się po przereagowaniu poprzedniej jego ilości i następnie całość ogrzewa się do temperatury 120°C.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że kwas azotowy otrzymany z oddestylowania mieszaniny po utlenieniu zawraca się z powrotem do procesu.

Instytut Przemysłu Organicznego