



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

200 397

(11) (B 1)

(51) Int. Cl.³ G 07 G 81/05

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 08 06 78

(21) PV 6723-78

(40) Zverejnené 31 12 79

(45) Vydané 15 01 83

(75)

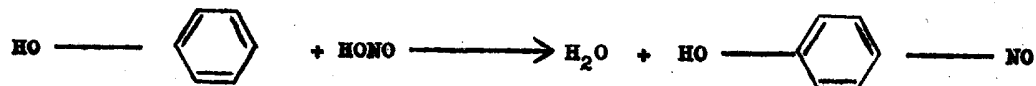
Autor vynálezu DIMON MILAN ing., HUMENNÉ

(54) Spôsob výroby p-nitrózofenolu

Vynález sa týka spôsobu výroby p-nitrózofenolu nitrozáciou fenolu. Podstatou vynálezu je nitrozácia rebená pôsobením dusitanov v kyslom prostredí, ktoré je vytvorené dávkovaním kyslého plynu alebo kyslej zmesi plynov alebo látok vytvárajúcich kyslé prostredie v "in situ", pričom podmienky sú velené tak, že prípadný prebytok kyslej zložky sa v ďalšom odstráni prefúkaním plynom a/alebo odsatím za zníženého tlaku.

Vynález sa týka spôsobu výroby p-nitrofenolu, pričom podmienky sú velené tak, že v podstatnej miere ovplyvňujú výťažok a kvalitu produktu bez ovplyvnenia ekonomiky procesu.

Všetky aromatické nitrocelátky, ktoré obsahujú silné substituenty prvej triedy, je možné získať priamym pôsobením kyseliny dusitej na derivát aromatického uhľovodíka. Príkladom tejto nitrocelácie je príprava p-nitrofenolu:



Nitrocelácia je elektrofilná substitučná reakcia podobne ako nitrácia, sulfonácia, halogenácia a Friedelova-Craftsova reakcia. Elektrofilným činidlom je tu nitrozylový kation $\text{N} = \text{O}$, ktorý je však málo aktívny, a preto priama nitrocelácia prebieha len s derivátmi aromatických uhľovodíkov, ktoré majú silné substituenty I. triedy.

Doterajšie postupy zamerané na zavádzanie nitroceloskupiny do organických zlúčenín popísané napr. v N. J. Leonard, J. W. Curry, J. Org. Chem. 17, 1074 (1952); A. Turney, G. A. Wright, Chem. Revs. 59, 497 až 513 (1959); J. H. Beyer The chemistry of the nitro and nitroso groups Intersci Publ., N. Y. 226, 233 až 234 (1969) a ďalšie užívajú ako stredné nitrocelasné činidlo kyselinu dusitú, uvelnenu pôsobením na anorganické dusitany zriedenými vodnými roztokmi anorganických alebo organických kyselín, ako je kyselina sírová, chlórvočíková, dusičná, octová. Sú známe postupy užívajúce organické dusitany v prítomnosti alkoholátov, ako aj nitrocelácie, priamo kysličníkmi dusíka alebo nitrocel-ohleridom.

Nedostatkou používaných procesov je najmä práca s väčšími objemami, v dôsledku zriedených kyselín a ich nevratná strata spolu s neutralizačnými činidlami spotrebovanými pri úprave kyslých matečných lúhov. Čistota a výťažok je u väčšiny procesov nízky.

Uvedené nedostatky odstraňuje spôsob výroby p-nitrofenolu nitroceláciou fenolu pôsobením dusitanu v kyslom prostredí pri pH 1 až 6 a teplote -5 až 35°C , podľa vynálezu, ktorého podstatou je, že kyslé prostredie je vytvorené dávkaním kyslého plynu a/alebo kyslej zmesi plynov alebo látok vytvárajúcich kyslé prostredie "in situ" do reakčnej masy, s výhodou do jej spodnej časti, ktorých prípadný prebytok sa v ďalšom odstráni prefúkaním vzduchom, dusíkom alebo odsatím a získané nitroceloderiváty sa izolujú.

Medzi výhody postupu podľa vynálezu je potrebné predovšetkým zaradiť tú skutočnosť, že aplikáciou techniky a ekonomicky ľahko dostupných látok zvýši sa výťažok a kvalita produktov nitrocelácie. Postup umožňuje lepšie zvládnutie nitrocelasného procesu s hospodárnejším využitím surovín. Ďalej sa zníži objem a sečnosť odpadných vôd a exhalátov v podobe nitrocelých plynov.

Ako kyslého plynu a/alebo kyslej zmesi plynov je možné použiť celú radu kyslých plynov, najmä chlór alebo síru, obsahujúcich s výhodou chlórvočíka alebo kysličníka sírového. Dobré výsledky sa dosahujú aplikáciou zmesných kysličníkov síry a dusíka.

Najlepšie výsledky sa dostávajú pri použití zriedených plynov s menej kyslým alebo inertným plynom, napr. vzduchom, dusíkom, kyslíčnikom uhlíčitým, amoniakom a podobne. Tieto plyny môžu súčasne slúžiť k odstraňovaniu prebytku použitých kyslých plynov z reakčnej masy. Kyslé prostredie je možné dosahovať "in situ" rozkladom, napr. tlenylekloridu, sulfurylekloridu, anhydridu kyseliny octovej.

Pozitívny vplyv na ekonomiku procesu má recyklácia kyslých odpadov.

Spôsob nitrozácie fenolu je doležený nasledujúcimi príkladmi.

Príklad 1

Do reaktoru opatreného ochladením a miešaním bolo nadávkované 0,32 mól fenolu, 0,39 mól dusitanu sodného vo forme 30 % vodného roztoku vo vode, 0,76 mól hydroxidu sodného a ďalšieho prídavku vody v množstve 38 mól (hydroxid sodný bol pridaný po rozpustení fenolu). Po ochladení roztoku na 1 °C sa pôsobí 0,77 mólmi kyslíčnika sítrového zriedeného 20 mólami dusíka, pričom pH sa udržiava na hodnote 3 a teplota v roztoku 3 až 5 °C. Po prebehnutí reakcie sa reakčná masa prefúka vzduchom. Čistota p-nitrozofenolu po filtrácii a premytí 50 ml ľadovej vody je 98,2 % a výťažek 69,5 %, počítané na fenol.

Príklad 2

Do reaktora ako v príklade 1 sa nadávkuje 0,32 mól fenolu, 0,39 mól dusitanu draselného vo forme 30 % vodného roztoku vo vode 0,34 mól hydroxidu sodného a ďalšieho prídavku vody v množstve 38 mól (hydroxid sodný bol pridaný ako v príklade 1). Po ochladení roztoku na -5 °C sa pôsobí 1,4 mól chlórveďíka pri pH 2 a teplote -3 až 0 °C. Po 60 minútach reakcie sa reakčný produkt prefúka čistým dusíkom. Získaný produkt sa premyje ľadovou vodou. Výťažek je 73,1 %, počítané na fenol.

Príklad 3

Postup ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa pôsobí 0,8 mól anhydridu octového pri pH 4 a teplote 15 až 20 °C. Po prebehnutí reakcie sa nadbytočný anhydrid kyseliny octovej oddeľí a reakčná masa sa prefúka 0,1 mól amoniaku. Výťažek po filtrácii a premytí je 72,0 %.

Príklad 4

Postup ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa pôsobí 0,3 mól sulfurylekloridu pri teplote -3 až 0 °C a pH 1 a neustáleho vysávania splodín nad reakčnou masou vodnou vývevou. Výťažek po filtrácii a premytí je 69,2 %.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby p-nitrózofenolu nitrozáciou fenolu pôsobením dusitanu v kyslom prostredí pri pH 1 až 6 a teplote -5 až 35 °C, vyznačujúci sa tým, že kyslé prostredie je vytvorené dávkovaním kyslého plynu a/alebo kyslej zmesi plynov alebo látok vytvárajúcich kyslé prostredie "in situ" do reakčnej masy, s výhodou do jej spodnej časti, ktorých prípadný prebytok sa v ďalšom odstráni prefúkaním vzduchom, dusíkom alebo odsatím a zistené nitrozoderiváty sa izolujú.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že ako kyslého plynu sa používa kyslík, sírový alebo chlórveďík a látok, vytvárajúcich kyslé prostredie "in situ" anhydrid kyseliny octovej a sulfurylochlorid.