

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

232775

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 79/26

(22) Prihlášené 07 07 82
(21) (PV 5176-82)

(40) Zverejnené 17 07 84

(45) Vydané 15 01 87

(75)

Autor vynálezu

HAUSKRECHT PETER ing., BEŇA JÁN doc. ing. CSc.,
RAJNOHA FRANTIŠEK ing., FANČOVIČ KAROL ing. CSc.,
VANEK JÁN, BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby 3-metyl-4-nitrofenolu

1

2

Účelom vynálezu je výroba 3-metyl-4-nitrofenolu pri čiastočnej recyklácii matečnej minerálnej kyseliny.

3-metyl-4-nitrofenol sa pripravuje z 3-metyl-4-nitrofenolu nitrozáciou a následnou oxidáciou nitrózoderivátu na 3-metyl-4-nitrofenol.

Matečná kyselina sa použije na prípravu kyseliny pre ďalšiu nitrozáciu.

V recyklujúcej kyseline sa zníži obsah kyseliny dusičnej denitráciou.

Vynález nájde uplatnenie pri výrobe 3-metyl-4-nitrofenolu, ktorý sa používa ako medziprodukt pri výrobe pesticídov.

Vynález sa týka výroby 3-metyl-4-nitrofenolu používaného ako medziprodukt pre prípravu organofosfátových insekticídov, najmä, O,O-dimetyl-O-(3-metyl-4-nitrofenyl)-tiofosfátu.

Najčastejšie sa 3-metyl-4-nitrofenol pripravuje dvojstupňovo nitrozáciou 3-metyl-4-nitrofenolu a oxidáciou 3-metyl-4-nitrozofenolu kyselinou dusičnou. Pri nitrizácii s HNO_3 vznikajú okrem želaného 3-metyl-4-nitrofenolu aj ďalšie izoméry znižujúce výťažok. Známa je príprava 3-metyl-4-nitrofenolu reakciou metatoluidínu s dusitanom sodným v prítomnosti kyseliny sírovej. Ďalej sa 3-metyl-4-nitrofenol pripravuje nitrozáciou 3-metylfenolu s kyselinou dusitou a následnou oxidáciou 3-metyl-4-nitrozofenolu na 3-metyl-4-nitrofenol v prostredí kyseliny sírovej [Bridge Morgan, J. Am. Chem. Soc. **20**, 766, /1898/, v prostredí koncentrovanej kyseliny sírovej (US pat. 1, 502, 849). Oxidácia 3-metyl-4-nitrozofenolu sa uskutočňuje kyselinou dusičnou (Koelsch, J. Am. Chem. Soc. **66**, 2019, 1944), (čsl. pat. 146 179) a (ČSSR AO 149 726). Oxidácia 3-metyl-4-nitrozofenolu peroxidom vodíka v alkalickom prostredí je popísaná v Travagli, Chem. Abstr. **45**, 7594 e /1951/).

Nevýhodou daných postupov je spotreba veľkého množstva minerálnych kyselín, predovšetkým kyseliny sírovej. Po oddelení 3-metyl-4-nitrofenolu sa zriedené minerálne kyseliny odvádzajú do odpadových vôd.

Vyššie uvedené nedostatky sú odstránené spôsobom výroby 3-metyl-4-nitrofenolu, podstatou ktorého spočíva v tom, že sa nitrózuje s NaNO_2 v prostredí kyseliny sírovej a vzniknutý 3-metyl-4-nitrozofenol sa oxiduje kyselinou dusičnou na 3-metyl-4-nitrofenol, ktorý sa od matečného roztoku odelf.

Na prípravu kyseliny sírovej sa použije matečná kyselina sírová z predchádzajúcej nitrozácie a nitrácie v množstve 5 až 50 % hmot. z celkového množstva potrebnej kyseliny sírovej, s výhodou so zníženým obsahom kyseliny dusičnej. Zníženie obsahu kyseliny dusičnej sa dosiahne Paulingovým prístrojom, alebo prídavkom močoviny. Výsledná koncentrácia kyseliny dusičnej je max. 0,2 % hmot. a 3-metyl-4-nitrofenolu max. 100 mg/l.

Výhodou spôsobu podľa vynálezu je až o 50 % menšia spotreba kyseliny sírovej pri výrobe 3-metyl-4-nitrozofenolu, napríklad v porovnaní s ČSSR AO 149 726. Použitie kyseliny sírovej je obmedzené výslednou koncentráciou kyseliny sírovej použitej na nitrozáciu a možnosťou kryštalizácie hydrogénsíranu sodného z nej. Po odfiltrovaní 3-metyl-4-nitrofenolu sa odpadná kyselina sírová ďalej nevyužíva a odchádza do kanalizácie. Vynález zlepšuje ekonomiku procesu a zlepšuje kvalitu odpadných vôd, pričom ich množstvo a kvalita je na jednotku produkcie lepšia ako dosiaľ.

Príklad 1

Zmes 485 g 60%-nej kyseliny sírovej a 49 g 3-metylfenolu sa ochladila na 0°C a počas jednej hodiny sa za intenzívneho miešania pridalo 100 g 37%-ného vodného roztoku dusitanu sodného tak, aby teplota neprekročila 5°C . Po pol hodine miešania sa pridá 320 g 9%-nej kyseliny dusičnej pri teplote 35 až 45°C po dobu 2 hodín.

Zmes sa mieša ešte 1 hodinu, vzniknutý 3-metyl-4-nitrofenol sa odfiltruje a premyje vodou. Získa sa 112 g 3-metyl-4-nitrofenolu o koncentrácii 52,1 % hmot., ktorý je vhodný na prípravu 3-metyl-4-nitrofenolátu sodného. Odfiltrovaná matečná kvapalina v množstve 816 ml obsahovala 29,1 % hmot. kyseliny sírovej, 1,2 % hmot. kyseliny dusičnej, 6,8 % hmot. kyselého síranu sodného, popritom koncentrácia 3-metyl-4-nitrofenolu bola 1440 mg/l a 3-metylfenolu 1260 mg/l.

Príklad 2

Postupovalo sa ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa 485 g 60,2 % hmot. kyseliny sírovej pripravilo zmiešaním 29,1 % hmotnostných kyseliny sírovej z matečnej kvapaliny z pokusu 1, v ktorej sa znížil obsah 3-metylfenolu, 3-metyl-4-nitrofenolu a kondenzačných a oxidačných produktov čistením adsorpciou na aktívnom uhlí, pričom obsah 3-metyl-4-nitrofenolu bol 117 mg/l a 70 % hmot. kyseliny sírovej získanej pri výrobe koncentrovanej kyseliny dusičnej. Získalo sa 114 g 2-metyl-4-nitrofenolu o koncentrácii 51,4 % hmot. Obsah 3-metyl-4-nitrofenolu v kyseline sírovej po odfiltrovaní 3-metyl-4-nitrofenolu bol 1420 mg/l.

Príklad 3

Postupovalo sa podľa príkladu 1 s tým rozdielom, že sa 485 g 60%-nej kyseliny sírovej pripravilo zmiešaním 123,9 g kyseliny sírovej o koncentrácii 29,1 % hmot. z matečnej kyseliny z pokusu 1, pričom koncentrácia v nej obsiahnutej kyseliny dusičnej bola znížená Paulingovým prístrojom z pôvodných 1,2 % hmot. na 0,15 % hmot., koncentrácia 3-metyl-4-nitrofenolu sa znížila na 900 mg/l a 3-metylfenolu na 830 mg/l a 361,1 g kyseliny sírovej o koncentrácii 70,6 percenta hmot. získanej pri výrobe koncentrovanej kyseliny dusičnej, obsahujúcej 0,2 percenta hmot. kyseliny dusičnej. Získalo sa 117 g 3-metyl-4-nitrofenolu o koncentrácii 51,5 % hmot. Obsah 3-metyl-4-nitrofenolu v matečnej kyseline sírovej bol 1140 mg/liter.

Príklad 4

Postupovalo sa podľa príkladu 1 s tým roz-

dielom, že na prípravu 485 g 60%-nej kyseliny sírovej sa použila matečná kvapalina z príkladu 3 po znížení obsahu kyseliny dusičnej z 1,8 % hmot. denitráciou na 0,18 % hmot. Získalo sa 112 g 3-metyl-4-nitrofenolu o koncentrácii 52,4 % hmot. Trojnásobným opakovaním tohto postupu sa získalo 110, 119 a 113 g 3-metyl-4-nitrofenolu o koncentrácii 53,4; 51,9 a 52,4 % hmot. Koncentrácia 3-metyl-4-nitrofenolu v kyseline sírovej po odfiltrovaní 3-metyl-4-nitrofenolu bola 790, 740 a 765 mg/l.

Príklad 5

Postupovalo sa podľa príkladu 2 s tým rozdielom, že na prípravu 485 g kyseliny sírovej o koncentrácii 60 % hmot. sa použila komerčná kyselina sírová o koncentrácii 96 percent hmot. v množstve 224 g a matečná kyselina z pokusu 1 obsahujúca 29,1 % hmot. kyseliny sírovej v množstve 261 g. Získalo sa 148 g 3-metyl-4-nitrofenolu o koncentrácii 40,2 % hmot. znečisteného kryštalickej hydrogénsíranom sodným.

Príklad 6

Postupovalo sa podľa príkladu 2 s tým rozdielom, že na prípravu 485 g kyseliny sírovej o koncentrácii 60 % hmot. sa použila odpadná kyselina sírová odpadajúca pri premývaní 3-metyl-4-nitrofenolu vodou o zložení 5,1 % hmot. kyseliny sírovej; 0,1 % hmot. kyseliny dusičnej, obsahujúca 540 mg/l 3-metyl-4-nitrofenolu. Získalo sa 114 g 3-metyl-4-nitrofenolu o koncentrácii 51,6 % hmot.

Príklad 7

Postupovalo sa podľa príkladu 3 s tým rozdielom, že sa 485 g 60 % kyseliny sírovej pripravilo zmiešaním 123,9 g kyseliny sírovej o koncentrácii 29,1 % hmot. z matečnej kyseliny z pokusu 1, pričom koncentrácia v nej obsiahnutej kyseliny dusičnej bola znížená prídavkom 2 g močoviny z pôvodných 1,2 % hmot. na 0,18 % hmot., koncentrácia 3-metyl-4-nitrofenolu sa znížila na 975 mg/l a 3-metyl-4-nitrofenolu na 907 mg/l, a 361,1 gramov kyseliny sírovej o koncentrácii 70,6 percenta hmot. získanej pri výrobe koncentrovanej kyseliny dusičnej, obsahujúcej 0,2 percenta hmot. kyseliny dusičnej. Získalo sa 112 g 3-metyl-4-nitrofenolu o koncentrácii 52,1 % hmot. Obsah 3-metyl-4-nitrofenolu v matečnej kyseline sírovej bol 1195 mg/l.

Vynález je možné použiť pri výrobe 3-metyl-4-nitrofenolu, kde spotreba kyseliny sírovej pri recyklácii je o 18 až 50 % nižšia ako pri klasickom postupe. Vzhľadom k tomu, že v kyseline sírovej recykluje aj 3-metyl-4-nitrofenol a 3-metyl-4-nitrofenol, je výťažok približne o 1 % vyšší. V kyseline sírovej, ktorá odpadla pri výrobe 3-metyl-4-nitrofenolu, stúpa obsah NaHSO_4 , ktorý vysoluje 3-metyl-4-nitrofenol, takže jeho obsah v nej klesá zhruba o 40 %. Týmto vzniká väčšia možnosť využitia H_2SO_4 odpadajúcej pri výrobe 3-metyl-4-nitrofenolu vzhľadom k nižšiemu obsahu 3-metyl-4-nitrofenolu v nej. V prípade výroby čistejšieho 3-metyl-4-nitrofenolu sa v recyklovanej H_2SO_4 môže obsah doprevádzajúcich polykondenzačných, oxidačných a iných nečistôt znižovať čistením, napríklad adsorpciou na aktívnom uhlí.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby 3-metyl-4-nitrofenolu nitrozáciou 3-metyl-4-nitrofenolu v prostredí kyseliny sírovej s následnou oxidáciou vzniknutého 3-metyl-4-nitrozofenolu zriedenou kyselinou dusičnou na 3-metyl-4-nitrofenol, ktorý sa oddelí od matečných kyselín, vyznačujúci sa tým, že na prípravu kyseliny sírovej sa použije matečná kyselina z predchádzajúcej

nitrozácie a oxidácie v množstve 5 až 50 % hmot. z celkového množstva potrebnej kyseliny sírovej — s výhodou so zníženým obsahom kyseliny dusičnej, ktorý sa dosiahne pomocou Paulingovho prístroja, alebo prídavkom močoviny na hodnotu max. 0,2 % hmot., a tiež so zníženým obsahom 3-metyl-4-nitrofenolu max. 1000 mg/l.