



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr ———

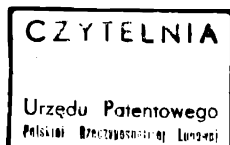
Int. Cl.³ C07C 65/03

Zgłoszono: 31.12.80 (P. 228930)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 24.05.81

Opis patentowy opublikowano: 31.03.1984



Twórcy wynalazku: Romuald Bogoczek, Joanna Surowiec

Uprawniony z patentu tymczasowego: Akademia Ekonomiczna im. Oskara Langego,
Wrocław (Polska)

Spób wytwarzania kwasu 3,5-dwuchloro-4-hydroksybenzoesowego

Przedmiotem wynalazku jest spób wytwarzania z wysoką wydajnością i czystością kwasu 3,5-dwuchloro-4-hydroksybenzoesowego z kwasu 4-hydroksybenzoesowego bądź jego soli lub też ich koncentratów.

Znane sposoby wytwarzania kwasu 3,5-dwuchloro-4-hydroksybenzoesowego z kwasu 4-hydroksybenzoesowego polegają na działaniu gazowym chlorem w 10% roztworze lodowatego kwasu octowego bądź na działaniu nadtlaniem wodoru na jego zawieszynie w stężonym kwasie solnym. (P. S. Ugryumov, *Żurnal Obszczej Chimii*, **19**, 11, 67, 1949). Oba te sposoby ustępują pod względem wydajności sposobowi według wynalazku. W pierwszym sposobie zastrzeżenie budzi stosowanie toksycznego chloru gazowego, jak również kosztownego rozpuszczalnika, w drugim natomiast czystość produktu i stosowanie agresywnego środowiska reakcji.

Wynikiem realizacji wynalazku jest otrzymanie z wysoką wydajnością czystego kwasu 3,5-dwuchloro-4-hydroksybenzoesowego, zwłaszcza nie zawierającego kwasu 3-chloro-4-hydroksybenzoesowego (jako zanieczyszczenie), przy zastosowaniu nieagresywnego środowiska reakcji i nietoksycznych reagentów — wychodząc z możliwie łatwo dostępnego surowca, jakim jest kwas 4-hydroksybenzoesowy bądź jego rozpuszczalne w wodzie jedno- lub dwupodstawione sole sodowe czy potasowe, lub koncentraty tych soli występujące w stopie, otrzymanym z fenolanu potasu i dwutlenku węgla bądź salicylanu potasu, według reakcji Kolbego-Schmitta.

Istota wynalazku polega na tym, że kwas 4-hydroksybenzoesowy bądź jego jedno- lub dwupodstawione sole sodowe lub potasowe, bądź ich koncentraty będące wynikiem przeprowadzenia reakcji Kolbego-Schmitta na fenolanie potasowym z dwutlenkiem węgla lub salicylanie potasowym powyżej temperatury 493 K zadaje się wodą i reguluje pH roztworu za pomocą zasady bądź kwasu mineralnego tak, aby było w zakresie od 6,5 do 11,0 zachowując stężenie roztworu w zakresie 10–50%, po czym odsącza się występujący ewentualnie w tych warunkach osad, a do przesączu dozuje się wodny roztwór podchlorynu sodowego bądź potasowego o zawartości aktywnego chloru w zakresie 90–165 g/dm³ w takiej ilości, aby wystąpił 2–8% nadmiar aktywnego chloru, po czym utrzymuje się mieszaninę reakcyjną w temperaturze od 313 K do 353 K w ciągu 1–8 godzin, a w razie pojawienia się osadu — odsącza się go, a przesącz zadaje się kwasem mineralnym,

korzystnie 15–30% kwasem solnym lub 30–50% kwasem siarkowym celem uzyskania pH roztworu $6,6 \pm 0,3$, a w razie wytrącenia się w tych warunkach osadu bądź oleju — oddziela się go, korzystnie z zastosowaniem węgla aktywnego, po czym przesącz o temperaturze w zakresie 303–353 K zadaje się kwasem mineralnym do uzyskania pH roztworu w zakresie $3,7 \pm 0,3$ i odsącza się wytrącony osad kwasu 3,5-dwuchloro-4-hydroksybenzoesowego, odmywając go wodą do zaniku chlorków.

Sposób wytwarzania kwasu 3,5-dwuchloro-4-hydroksybenzoesowego według wynalazku umożliwia otrzymanie czystego produktu z wysoką wydajnością bliską 100% w przeliczeniu na kwas 4-hydroksybenzoesowy zawarty w surowcu, przy czym stosuje się surowce nietoksyczne, a produkty odpadowe są nieszkodliwe dla środowiska naturalnego, ani dla tworzyw konstrukcyjnych aparatury. Stosowane parametry rozpuszczania surowców i chlorowania zapewniają właściwe kierowanie przebiegiem reakcji chemicznej, to jest zapobiegają niedochlorowaniu, a także zapobiegają przechlorowaniu i reakcji utlenienia. Stosowane wąskie przedziały pH umożliwiają usuwanie z roztworu produktów ubocznych bądź następczych, które tworzą się między innymi w związku z obecnością zanieczyszczeń w surowcach. Niektóre z nich pozostają w ostatecznym roztworze odpadowym na skutek przestrzegania określonego wąskiego przedziału pH przy końcowym wykwaszeniu.

Przykład I. W zlewce o pojemności 3 dm^3 zaopatrzonej w mieszadło i termometr, umieszczono 138 g (1 mol) kwasu 4-hydroksybenzoesowego, dodano 150 cm^3 wody i mieszano do chwili uzyskania zawiesiny, następnie dodano roztwór 40 g wodorotlenku sodowego rozpuszczonego w 100 cm^3 wody, uzyskując roztwór o $\text{pH} = 7,7$. Następnie podczas mieszania dodawano roztwór podchlorynu sodowego zawierający 150 g czynnego chloru w 1 dm^3 w ilości 1007 cm^3 z taką szybkością, aby temperatura nie przekroczyła 353 K (80°C), po czym mieszaninę reakcyjną utrzymywano w temperaturze 323–333 K ($50\text{--}60^\circ\text{C}$) w ciągu 7 godzin, uzyskując klarowny roztwór o barwie żółtej. Podczas intensywnego mieszania dodawano następnie HCl (1 + 1) do uzyskania trwałej wartości $\text{pH} = 6,7$, po czym dodano 1,5 g węgla aktywnego, mieszano przez 0,5 godziny, a następnie przesączono przez sączek fałdowany. Do klarownego przesączu dodano w temperaturze 333 K (60°C) ponownie HCl (1 + 1) do uzyskania $\text{pH} = 3,7$. Wydzielony osad odsączono na lejku Büchnera, przemyto wodą do zaniku chlorków i wysuszono w temperaturze 378 K (105°C). Otrzymano 197 g kwasu 3,5-dwuchloro-4-hydroksybenzoesowego (co stanowi 95% teorii) o temperaturze topnienia 537–538 K ($264\text{--}265^\circ\text{C}$).

Przykład II. W zlewce o pojemności 3 dm^3 zaopatrzonej w mieszadło i termometr umieszczono 300 g stopu będącego rezultatem reakcji Kolbego-Schmitta przeprowadzonej w temperaturze 508 K (235°C) na salicylanie potasu. Stop zawierał 71,3% p-hydroksybenzoesanu dwupotasowego. Dodano 400 cm^3 wody, a następnie kwasu solnego (1 + 1) celem obniżenia pH do 10,8. Odsączono niewielką ilość osadu, który odrzucono. Następnie do przesączu podczas mieszania dozowano roztwór podchlorynu sodu zawierający 142 g/dm^3 aktywnego chloru do chwili, gdy papierek jodokrobiowy nie wykazywał trwałego odczynu utleniającego, a analiza jodometryczna wykazała 7% nadmiaru aktywnego chloru. Mieszaninę utrzymywano mieszając w temperaturze 333 K (60°C) przez 5 godzin, po czym odsączono na lejku Büchnera osad, a przesącz zadano kwasem solnym (1 + 1) do uzyskania trwałego $\text{pH} = 6,8$. Wytrącił się maziasty osad, który oddzielono od roztworu. Klarowny przesącz zakwaszono za pomocą HCl (1 + 1) utrzymując temperaturę 328 K (55°C) do uzyskania trwałego $\text{pH} = 3,4$, a następnie odsączono wydzielony osad na lejku sitowym i odmyto go wodą destylowaną od kwasu mineralnego i chlorków. Otrzymano 189 g t.j. około 92% teorii kwasu 3,5-dwuchloro-4-hydroksybenzoesowego o temperaturze topnienia 535–537 K ($262\text{--}264^\circ\text{C}$).

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania kwasu 3,5-dwuchloro-4-hydroksybenzoesowego z kwasu 4-hydroksybenzoesowego bądź jego pochodnych, **znamienny tym**, że kwas 4-hydroksybenzoesowy lub jego jedno- bądź dwupodstawione sole potasowe czy sodowe, bądź ich koncentraty uzyskane w wyniku reakcji Kolbego-Schmitta z fenolanu lub salicylanu potasowego, w temperaturze powyżej 493 K zadaje się wodą i reguluje pH roztworem zasady bądź kwasu tak, aby było w zakresie 6,5–11,0

zachowując stężenie 10–50%, po czym odsącza się występujący ewentualnie w tych warunkach osad, a do przesączu dozuje się wodny roztwór podchlorynu sodowego bądź potasowego o zawartości aktywnego chloru w zakresie 90–165 g/dm³ w takiej ilości, aby wystąpił 2–8% nadmiar, po czym utrzymuje się mieszaninę reakcyjną w temperaturze 313–353 K w czasie 1–8 godzin, a w razie pojawienia się osadu — odsącza się go, a przesącz zadaje się kwasem mineralnym, korzystnie 15–30% kwasem solnym lub 30–50% kwasem siarkowym do uzyskania pH roztworu $6,6 \pm 0,3$, a w razie wytrącenia się w tych warunkach osadu bądź oleju oddziela się go, korzystnie z zastosowaniem węgla aktywnego, po czym przesącz o temperaturze 303–353 K zakwasza się kwasem mineralnym do uzyskania pH roztworu $3,7 \pm 0,3$ i odsącza się wytrącony osad kwasu 3,5-dwuchloro-4-hydroksybenzoesowego, odmywając go wodą do zaniku chlorków.