

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

56979

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 03.III.1967 (P 119 271)

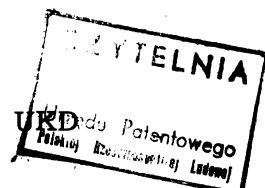
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10.III.1969

Kl. 12 o, 21

MKP C 07 c

54/14



Współtwórcy wynalazku: Jacek Kokosiński, Romuald Malinowski, Aleksandra Jankowska

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania kwasu mukochlorowego

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwasu mukochlorowego (1,2-dwuchloro-2-formyloakrylowego) stosowanego w wielu syntezach organicznych, a zwłaszcza w produkcji cennych środków chwastobójczych i barwników reaktywnych.

Znane metody otrzymywania kwasu mukochlorowego polegają na chlorowaniu kwasu furanowego lub furfurołu chlorem gazowym lub kwasem solnym w obecności czynnika utleniającego, jak na przykład dwutlenku manganu, na działaniu wodą bromową lub kwasem azotowym na kwas β , γ -dwuchlorofuranowy, lub też na chlorowaniu 1,4-butindiolu.

Metody polegające zarówno na chlorowaniu kwasu furanowego jak też na utlenianiu kwasu β , γ -dwuchlorofuranowego posiadają wartość głównie preparatywną. Są one bowiem nieekonomiczne i uciążliwe do realizacji w skali przemysłowej.

Proces polegający na chlorowaniu 1,4-butindiolu jest nieselektywny i prowadzi do powstawania produktów ubocznych. Wymaga to stosowania dodatkowych operacji technologicznych, związanych z wydzielaniem kwasu mukochlorowego z mieszaniny poreakcyjnej i jego oczyszczaniem oraz pogarsza jego wskaźniki ekonomiczne.

Najodpowiedniejszym sposobem wytwarzania kwasu mukochlorowego jest bezpośrednie chlorowanie furfurołu chlorem gazowym w środowisku

2 kwasu solnego. W znanej metodzie do stężonego kwasu solnego lub ługu pokryształizacyjnego, otrzymanego po oddzieleniu wytrąconego kwasu mukochlorowego, wprowadza się w temperaturze 40–110°C furfuroł i chlor. Stosunek wagowy furfurołu do roztworu kwasu solnego wynosi w podanych przykładach 1:12,5. Molowy stosunek chloru do furfurołu według założeń tej metody wynosi co najmniej 5:1 (stosunek stechiometryczny), w podanych przykładach stosuje się jednak znaczny nadmiar chloru — jego stosunek molowy do furfurołu wynosi 6–20:1.

Wytrącony po ochłodzeniu masy poreakcyjnej kwas mukochlorowy oddziela się od ługów pokryształizacyjnych, które zwraca się do procesu.

Wyżej opisany sposób wytwarzania kwasu mukochlorowego posiada tę niedogodność, że wymaga dużego nadmiaru chloru. Podnosi to ogólne zużycie chloru oraz utrudnia wykorzystanie dużych ilości chlorowodoru, powstającego w procesie chlorowania furfurołu i przysparza wiele trudności związanych z neutralizacją gazów.

Niedogodność tych nie posiada sposób według wynalazku. Pozwala on na wytwarzanie z wysoką wydajnością czystego kwasu mukochlorowego, przy użyciu chloru jako czynnika chlorującego w ilościach bliskich teoretycznym, dzięki czemu eliminuje się konieczność utylizacji chloru z gazów odlotowych. Chlorowódor odprowadzany z procesu jest nieznacznie zanieczyszczony chlorem

i może być racjonalnie wykorzystany. Ponadto proces chlorowania furfurołu prowadzony sposobem według wynalazku jest mało pracochłonny, bezpieczny, a ponadto może być w wysokim stopniu zautomatyzowany. Charakteryzuje się on znacznie korzystniejszymi wskaźnikami ekonomicznymi produkcji od procesów znanych.

Sposobem według wynalazku mieszaninę furfurołu ze stężonym kwasem solnym lub ługami pokryształizacyjnymi chloruje się w temperaturze 90–100°C w sposób ciągły chlorem gazowym w układzie trzech ustawionych kaskadowo i połączonych szeregowo sekcji, przy czym w skład każdej sekcji wchodzi co najmniej jedna kolumna lub kilka kolumn chloratorów połączonych równolegle, zasilanych od dołu współprądowo silnie zdyspergowanym chlorem i mieszaniną furfurołu ze stężonym kwasem solnym. Czynniki chlorujący wprowadza się do sekcji pierwszej, po czym przepuszcza się go kolejno do sekcji następnych. Co najmniej 80% furfurołu wprowadza się do sekcji środkowej razem ze spływającą z sekcji ostatniej mieszaniną reakcyjną, a pozostałą część furfurołu do sekcji ostatniej w mieszaninie z kwasem solnym bądź ługami pokryształizacyjnymi. Mieszaninę poreakcyjną z każdej sekcji odprowadza się przelewem umieszczonym w górnej części chloratów zachowując kierunek przepływu tej mieszaniny do ostatniej sekcji do pierwszej i ustalając tak przepływ reagentów, ażeby czas przebywania mieszaniny reakcyjnej w sekcji pierwszej i środkowej wynosił 20 minut, a w sekcji ostatniej 30 minut. Końcowy produkt chlorowania kieruje się do krystalizatora, po czym wydzielone kryształy kwasu mukochlorowego odwirowuje się, a ługi pokryształizacyjne stanowiące nasycony roztwór kwasu mukochlorowego w kwasie solnym zwraca się do procesu. Wydzielony krystaliczny kwas mukochlorowy przemywa się wodą w ilości równoważnej jej zawartości w wilgotnym produkcie kierowanym do suszenia. Wodę z przemycia dołącza się do ługów pokryształizacyjnych i zwraca do procesu. Wilgotny kwas mukochlorowy suszy się w temperaturze 105°C.

Czysty stężony kwas solny używa się w procesie tylko w okresie rozruchu instalacji, to znaczy do momentu uzyskania pierwszych partii krystalicznego kwasu mukochlorowego i ługów pokryształizacyjnych. W późniejszym okresie przy normalnej pracy instalacji do przygotowania mieszaniny z furfurolem stosuje się wyłącznie ługi pokryształizacyjne połączone z wodą użytą do przemycia surowego kwasu mukochlorowego.

Ponieważ furfurol w środowisku kwaśnym jest nietrwały, proces mieszania jego z kwasem solnym lub ługami pokryształizacyjnymi przeprowadza się bezpośrednio przed wprowadzeniem do kolumny-chloratora. Furfurol miesza się ze stężonym kwasem solnym lub ługami pokryształizacyjnymi w stosunku wagowym nie większym niż 1:3.

W sposobie chlorowania według wynalazku czynniki chlorujący wprowadza się w takiej ilości, ażeby stosunek molowy chloru do furfurołu wynosił 5:1.

Sposób według wynalazku objaśniony jest bliżej w poniższym przykładzie, w którym opisano proces w oparciu o schemat instalacji przedstawionej na rysunku.

Przykład. Do kolumny 3 wprowadza się za pomocą pompy dozującej 4 furfurol z zasobnika 7 w ilości 0,142 kg/godzinę oraz jednocześnie z nim wprowadza się ługi pokryształizacyjne, otrzymane po oddzieleniu kwasu mukochlorowego, z zasobnika 8 za pomocą pompy 6, w ilości 4,97 kg/godzinę. Furfurol i ługi pokryształizacyjne miesza się w rurociągu bezpośrednio przed chloratorem. Wprowadzona mieszanina reaguje z chlorem, po czym przelewem kierowana jest do kolumny 2. Bezpośrednio przed wejściem do chloratora 2 mieszanina poreakcyjna z chloratora 3 miesza się w rurociągu z furfurolem podawanym pompą dozującą 5 z zasobnika 7 w ilości 1,276 kg/godzinę. W kolumnie tej zachodzi prawie całkowite schlorowanie furfurołu, a mieszaninę reakcyjną kieruje się do kolumny 1. W dolnej części tego chloratora doprowadza się chlor w ilości 5,25 kg/godzinę. Nieprzereagowany chlor z kolumny 1 przechodzi do kolumny 2, a potem do kolumny 3, gdzie ulega całkowitemu pochłonięciu. Stosunek molowy chloru do furfurołu wynosi 5:1, zaś stosunek wagowy wprowadzanych do układu ługów pokryształizacyjnych do całkowitej ilości wprowadzanego furfurołu wynosi 3,5:1, z tym, że 90% furfurołu wprowadza się do kolumny 2, a pozostałe 10% do kolumny 3. Wymiary kolumn są tak dobrane, że przy podanych wyżej szybkościach dozowania, czas przebywania mieszaniny reakcyjnej w chloratorach 1 i 2 wynosi po 20 minut, zaś w chloratorze 3 wynosi 30 minut. Produkt chlorowania w postaci klarownej cieczy o barwie jasnej, żółto-zielonkawej odprowadza się przelewem do krystalizatora 9 i chłodzi do temperatury 0–5°C. Wydzielone kryształy kwasu mukochlorowego odwirowuje się na wirówce 10, przemywa zimną wodą i suszy w temperaturze 105°C. Ługi pokryształizacyjne wraz z wodą z przemycia surowego kwasu mukochlorowego kieruje się do zasobnika 8, a stamtąd zwraca się do procesu. Otrzymuje się 2,19 kg/godzinę kwasu mukochlorowego w postaci prawie białych kryształów o temperaturze topnienia 125–127°C i o czystości 96–98%. Wydajność procesu wynosi 87%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kwasu mukochlorowego przez chlorowanie furfurołu chlorem gazowym w środowisku kwasu solnego w podwyższonej temperaturze, **znamienny tym**, że mieszaninę furfurołu z kwasem solnym chloruje się w sposób ciągły w temperaturze 90–100°C w układzie trzech ustawionych kaskadowo i połączonych szeregowo sekcji, przy czym w skład każdej sekcji wchodzi co najmniej jedna kolumna lub kilka kolumn chloratorów połączonych równolegle, zasilanych od dołu współprądowo silnie zdyspergowanym chlorem i mieszaniną furfurołu ze stężonym kwasem sol-

nym, przy czym czynnik chlorujący wprowadza się do sekcji pierwszej, po czym przepuszcza się go kolejno do sekcji następnych, zaś co najmniej 80% furfurołu wprowadza się do sekcji środkowej razem z spływającą z sekcji ostatniej mieszaniną reakcyjną, a pozostałą jego część do sekcji ostatniej w mieszaninie z kwasem solnym lub ługami pokryształacyjnymi, a po schlorowaniu mieszaninę poreakcyjną z każdej sekcji odprowadza się przelewem umieszczonym w górnej części chloratorów zachowując kierunek przepływu tej mieszaniny od ostatniej sekcji do pierwszej i ustalając tak przepływ reagentów, ażeby czas przebywania mieszaniny reakcyjnej w sekcji pierwszej i środkowej wynosił po 20 minut, a w sekcji ostatniej 30 minut, zaś końcowy produkt chlorowania po odprowadzeniu go z pierwszej sekcji kieruje się do krystalizatora, po czym wydzielone kryształy kwasu

mukochlorowego odwirowuje się, przemywa i suszy.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że czynnik chlorujący wprowadza się w takiej ilości, ażeby stosunek molowy chloru do furfurołu wynosił 5:1.
3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że furfurol miesza się ze stężonym kwasem solnym bezpośrednio przed wprowadzeniem do strefy chlorowania.
4. Sposób według zastrz. 1, 3, **znamienny tym**, że furfurol miesza się ze stężonym kwasem solnym w stosunku wagowym nie większym niż 1:3.
5. Sposób według zastrz. 1, 4 **znamienny tym**, że ługi pokryształacyjne otrzymane po oddzieleniu kwasu mukochlorowego, wraz z wodą po przemyciu surowego kwasu, zawraca się do obiegu po zmieszaniu ich z furfurolem.

