



# POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

## OPIS PATENTOWY

Nr 46767

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

Tadeusz Snieżek

Gliwice, Polska

### Sposób wytwarzania estrów kwasu monochlorooctowego

Patent trwa od dnia 25 lutego 1961 r.

Estry kwasu monochlorooctowego, np. metylowy, etylowy, propylowy itp., wytwarza się w znany sposób przez estryfikację kwasu monochlorooctowego danym alkoholem w obecności środków przyspieszających reakcję i pochłaniających wodę, np. w obecności kwasu siarkowego. Kwas monochlorooctowy wytwarza się w znany sposób przez hydratację trójchloroetyleny. W tym celu działa się na trójchloroetylen kwasem siarkowym około 90% w temperaturze 130 — 170°C. Powstaje przy tym kwas monochlorooctowy i wydziela się gazowy chlorowódor. Wytworzony kwas monochlorooctowy pozostaje w mieszaninie z kwasem siarkowym. Mieszaninę tych kwasów rozdziela się w znany sposób w próżniowym urządzeniu rektyfikacyjnym. Rozdział kwasów stanowi najtrudniejszy i najkosztowniejszy etap w procesie wytwarzania kwasu monochlorooctowego, ze względu na korozję aparatury.

Wynalazek polega na połączeniu syntezy kwasu monochlorooctowego z jego estryfikacją. Przez zastosowanie wynalazku omija się najtrudniejszą i najkosztowniejszą operację, rozdział wolnych kwasów siarkowego i chlorooctowego, dzięki czemu otrzymywanie estrów staje się łatwiejsze i tańsze niż otrzymywanie ich w znany sposób. Estry otrzymane w sposób według wynalazku opłaca się nawet poddawać hydrolizie gdy chodzi o wytwarzanie wolnego kwasu chlorooctowego.

Stwierdzono, że mieszanina kwasu siarkowego z chlorooctowym, stanowiąca surowy produkt działania kwasem siarkowym na trójchloroetylen, jest odpowiednia do przeprowadzania estryfikacji kwasu chlorooctowego dowolnym alkoholem. Po wprowadzeniu do tej mieszaniny alkoholu można przez destylację otrzymać ester z prawie ilościową wydajnością w stosunku do przereagowanego alkoholu oraz alkohol nie prze-

reagowany, który może być zawrócony do reakcji. Ze względu na większą lotność alkoholi w porównaniu z ich estrami monochlorooctowymi, przy utrzymywaniu temperatury mieszanej reakcyjnej powyżej temperatury wrzenia estrów w celu ich odpędzenia, następowało zbyt gwałtowne odparowywanie alkoholu i zbyt krótki był czas zetknięcia alkoholu wprowadzonego do mieszaniny reakcyjnej z tą mieszaniną. Aby temu zaradzić, zastosowano według wynalazku, zamiast wolnych alkoholi, ich monoestry kwasu siarkowego. Okazało się przy tym, że reakcja dąży do ustalenia równowagi między monoestrem siarkowym i estrem chlorooctowym danego alkoholu. Jeżeli temperatura mieszaniny reakcyjnej jest dostatecznie wysoka aby ester chlorooctowy odparowywał w miarę powstawania, następuje przesuwanie się równowagi w kierunku ilościowego rozkładu estru monosiarkowego na korzyść powstawania estru monochlorooctowego.

Według wynalazku jako środowisko reakcji stosuje się kwas siarkowy o stężeniu około 90% utrzymywany w temperaturze 130—170°C w każdym razie w temperaturze wyższej niż temperatura wrzenia estru, który ma być wytworzony. Do kwasu siarkowego wprowadza się możliwie głęboko pod poziom cieczy w sposób ciągły trójchloroetylen i monoester siarkowy danego alkoholu. Następuje reakcja hydratacji części wprowadzonego trójchloroetyleny, a część trójchloroetyleny odparowuje nie zdążwszy prze-reagować. Powstały kwas monochlorooctowy ulega natychmiast estryfikacji, przy czym odparowuje utworzony ester. Opary składające się z estru, trójchloroetyleny i chlorowodoru rozdziela się na kolumnie rektyfikacyjnej. Odbiera się najłatwiej skraplający się ester w stanie wysokiej czystości, skroplony trójchloroetylen zawraca do reakcji, a suchy chlorowódor prowadzi do pochłonięcia w wodzie w celu wytworzenia kwasu solnego lub do innej produkcji ubocznej.

W naczyniu reakcyjnym przybywa kwasu siarkowego, wobec czego należy kwas ten usuwać okresowo lub przelewem w sposób ciągły. Kwas ten po odstaniu i sklarowaniu służy do wytworzenia dalszych ilości monoestru z danym alkoholem. Na skutek reakcji hydratacji kwas w naczyniu reakcyjnym ma skłonność do stężenia się. Wobec tego wprowadzając w sposób ciągły

komponenty reakcji dodaje się wraz z nimi obliczoną ilość wody.

Ciągły sposób wytwarzania estrów kwasu monochlorooctowego według wynalazku nie wymaga stosowania specjalnych tworzyw aparatury odpornych na korozję, ponieważ najbardziej korodujący czynnik jaki jest kwas chlorooctowy, praktycznie nie występuje w stanie wolnym. Poza tym sposób ten nie wymaga również procesów próżniowych, które są kłopotliwe i podrażają produkcję.

Przykład. Do kotła żeliwnego o pojemności roboczej 100 litrów, zaopatrzonego w przelew, odprowadzenie oparów i rurę doprowadzającą składniki reakcji do dna, zakończoną barboterem, wprowadzono na początek 100 kg kwasu siarkowego 90%-owego i ogrzano do temperatury 150°C, po czym rozpoczęto dodawanie trójchloroetyleny z szybkością 15 kg/godzinę, a po zapoczątkowaniu syntezy kwasu chlorooctowego rozpoczęto dodawanie estru monometylowego kwasu siarkowego z szybkością 8 litrów/godzinę. Opary prowadzono do kolumny rektyfikacyjnej, z dołu której otrzymywano około 15 — 18 kg estru metylowego kwasu monochlorooctowego, z odpowiedniej półki pod deflegmatorem odbierano skropolny trójchloroetylen i zawracano go do reakcji, a chlorowódor opuszczający kolumnę rektyfikacyjną prowadzono do pochłaniacza wodnego wykonanego z karbatytu. Utrzymywano stałą objętość kwasu siarkowego odpuszczając nadmiar.

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania estrów kwasu monochlorooctowego, przez działanie kwasem siarkowym na trójchloroetylen i estryfikację utworzonego kwasu monochlorooctowego, znamienny tym, że na niewyosobniony produkt reakcji kwasu siarkowego i trójchloroetyleny, działa się odpowiednim alkoholem po uprzednim przeprowadzeniu go w monoester kwasu siarkowego i wydzielające się opary rozdziela drogą rektyfikacji na ester, trójchloroetylen, który zawraca się do reakcji i suchy chlorowódor, który odprowadza się do ewentualnej dalszej przeróbki.

Tadeusz Śnieżek  
Zastępca: mgr inż. Witold Hennel  
rzecznik patentowy