

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

106 003

Patent dodatkowy
do patentu _____

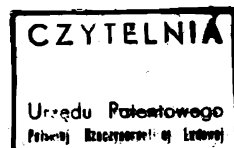
Zgłoszono: 27.12.76 (P. 194780)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 17.07.78

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1980

Int. Cl.². C07C 87/60



Twórcy wynalazku: Władysław Włodarczak, Andrzej Gieysztor, Ryszard Sawala
Uprawniony z patentu: Zakłady Chemiczne „Organika-Zachem”,
Bydgoszcz (Polska)

Sposób wytwarzania 2,6-dwuchloro-4-nitroaniliny

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 2,6-dwuchloro-3-nitroaniliny, który polega na działaniu chlorem na p-nitroanilinę w środowisku organicznego rozpuszczalnika, nie mieszającego się z kwasem siarkowym, a zawierającego niewielkie ilości kwasu siarkowego.

2,6-dwuchloro-4-nitroanilina stosowana jest jako półprodukt do otrzymywania barwników.

Znane są sposoby wytwarzania 2,6-dwuchloro-4-nitroaniliny polegające na chlorowaniu p-nitroaniliny chlorem w 40–60% kwasie siarkowym (opis pat. PRL 51540) lub w układzie woda-dwuchloroetan (opis pat. St.Zjedn.Ameryki 3396195). Można otrzymywać ją również przez działanie czynników chlorujących, takich jak chloran sodu, podchloryn sodu na p-nitroanilinę w środowisku kwasów mineralnych lub mieszanin kwasu octowego i solnego.

Niedogodnością znanych sposobów jest konieczność stosowania uciążliwych operacji sączenia, przemycania i suszenia produktu co wymaga kosztownych urządzeń i dużych nakładów na robociznę. Operacje te powodują dodatkowe straty produktu. Inną niedogodnością znanych sposobów jest konieczność stosowania niskich temperatur w samym procesie chlorowania bądź przy wyodrębnianiu produktu reakcji, co wiąże się z koniecznością stosowania dodatkowych agregatów chłodniczych. Ponadto w sposobach tych powstają znaczne ilości produktów ubocznych, które zanieczyszczają produkt właściwy na tyle, że nie nadaje się on do użycia w syntezie barwników i wymaga żmudnych procesów oczyszczania, które pociągają ze sobą konieczność stosowania dodatkowych urządzeń i nakładów na robociznę.

Znane sposoby charakteryzują się również powstawaniem znacznych ilości bezpośrednich ścieków produkcyjnych lub odpadów, zawierających kwas solny z rozpuszczonymi w nim aminami, względnie około 50% roztwory kwasu siarkowego zawierające duże ilości produktów ubocznych, chloru, co stanowi nieraz poważne problemy dla skażenia środowiska lub wymaga poważnych nakładów dla ich likwidacji.

Wad tych pozbawiony jest sposób według wynalazku, który polega na tym, że p-nitroanilinę chloruje się chlorem w organicznym rozpuszczalniku nie mieszającym się z kwasem siarkowym, a zawierającym niewielkie

ilości kwasu siarkowego. Kwas siarkowy obecny w środowisku reakcji ułatwia chlorowanie do 2,6-dwuchloro-4-nitroaniliny oraz zapobiega powstawaniu produktów ubocznych. Ilość kwasu siarkowego, obecnego w procesie chlorowania, może dochodzić do około 5%.

Najlepsze wyniki uzyskuje się przy zawartości kwasu siarkowego, zbliżonej do stanu nasycenia rozpuszczalnika. Do chlorowania stosuje się rozpuszczalniki organiczne, takie jak aromatyczne chloropochodne np. chloro, dwuchloro i tróchlorobenzen względnie ich mieszaniny lub mieszaniny ich izomerów. Proces chlorowania prowadzić należy przy dalszym mieszaniu najlepiej przy użyciu turbinowego mieszadła, względnie przy pomocy pompy wirowej w układzie cyrkulacyjnym. Proces przebiega najkorzystniej w temperaturze $45 \pm 10^\circ\text{C}$. Chlorowanie prowadzić można sposobem periodycznym, półciągłym lub ciągłym. Po schlorowaniu masę reakcyjną poddaje się ekstrakcji przy użyciu kwasu siarkowego o stężeniu powyżej 60%. Najlepsze efekty uzyskuje się przy użyciu kwasu siarkowego o stężeniu $90 \pm 10\%$. Warstwę kwasu siarkowego, uzyskaną po ekstrakcji i rozdzielaniu, zawierającą rozpuszczony produkt reakcji przekazuje się do wykorzystania np. przy syntezie barwników bez wyodrębnienia 2,6-dwuchloro-4-nitroaniliny, względnie do innych celów bez wyodrębniania lub z wyodrębnieniem według znanych sposobów, np. przez wylanie na wodę i odsączenie produktu.

Warstwę rozpuszczalnika zawierającego niewielkie ilości kwasu siarkowego zwraca się do procesu chlorowania. Po wielokrotnym zawróceniu rozpuszczalnika można go oczyścić znanymi sposobami np. przez destylację i stosować dalej do procesu chlorowania. Chlorowódor wydzielający się w procesie pochłaniać można za pomocą ogólnie znanych sposobów i wykorzystywać w postaci stężonego kwasu solnego.

Zaletą sposobu według wynalazku jest wysoka wydajność procesu wynosząca około 96% teorii oraz wysoka jakość produktu który może być zastosowany do syntezy barwników bez jego wyodrębniania z warstwy kwasu siarkowego. Temperatura topnienia produktu, uzyskanego przez wylanie ekstraktu na wodę odsączenie i wysuszenie wynosi $192-193^\circ\text{C}$. Inną zaletą tego sposobu jest wyeliminowanie bezpośrednich ścieków i odpadów produkcyjnych, przy równoczesnym wyeliminowaniu wielu uciążliwych niezbędnych dodatkowych operacji sączenia, mycia i suszenia produktu.

P r z y k ł a d. Do reaktora o pojemności około 3 litrów zaopatrzonego w mieszadło wlewa się 1997 ml dwuchlorobenzeny i 3 ml stężonego kwasu siarkowego, względnie 2000 ml rozpuszczalnika uzyskanego z poprzedniej operacji chlorowania. Dodaje się 138 g p-nitroaniliny i po ogrzaniu do 35°C , przy ciągłym mieszaniu wprowadza się w czasie 5 godzin 146 g chloru utrzymując temperaturę $45 \pm 10^\circ\text{C}$. Masę reakcyjną miesza się jeszcze przez około 1 godzinę aż do praktycznego zakończenia procesu chlorowania. W razie potrzeby dodaje się odpowiednią ilość chloru kierując się wynikiem analizy. Po schlorowaniu do masy reakcyjnej wlewa się 400 ml stężonego kwasu siarkowego około 96% i miesza się w temperaturze $45 \pm 10\%$ przez 1 godzinę. Następnie całość pozostawia się do odstania i oddziela dalszą warstwę kwasu siarkowego, zawierającą około 200 g produktu, który nadaje się do syntezy barwników bez jego wyodrębnienia. Produkt wyodrębnić można przez wylanie ekstraktu na wodę i odsączenie. Temperatura topnienia uzyskanego w ten sposób produktu wynosi około $192-193^\circ\text{C}$. Wydajność procesu wynosi około 96% teorii. Górną warstwę rozpuszczalnika stosuje się do następnego procesu chlorowania.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania 2,6-dwuchloro-4-nitroaniliny przez chlorowanie p-nitroaniliny chlorem, z n a m i e n n y t y m, że proces chlorowania prowadzi się w środowisku organicznego rozpuszczalnika nie mieszającego się z kwasem siarkowym lub jego roztworami, który zawiera do 5% kwasu siarkowego, w temperaturze $20-100^\circ\text{C}$, zaś produkt reakcji ekstrahuje się kwasem siarkowym o stężeniu powyżej 60% i rozdziela warstwę kwasu siarkowego, którą wykorzystuje się, bez wyodrębniania produktu lub wyodrębnia się z niej gotowy produkt znanymi sposobami, natomiast warstwę rozpuszczalnika, zawierającą niewielkie ilości kwasu siarkowego stosuje się do ponownego procesu chlorowania.