



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 04.IX.1962 (P 99 610)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 24.IV.1965

Kl. 12 o, 25/01

MKP

UKD

Właściciel patentu: VEB Fahlberg-List Chemische und Pharmazeutische
Fabriken Magdeburg (Niemiecka Republika Demo-
kratyczna)

Sposób ciągły wytwarzania sześciochlorocyklopentadienu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób ciągły wytwarzania sześciochlorocyklopentadienu z n-pentanu wstępnie schlorowanego.

Wiadomo, że uzyskuje się sześciochlorocyklopentan, jeżeli alifatyczne węglowodory zawierające 5 atomów węgla chloruje się wyliczoną ilością chloru w temperaturze 400 — 550°C (opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2.509.160). Taki sposób postępowania jest niedogodny, ponieważ nie umożliwia uzyskiwania zadawalającej wydajności wyczerpująco schlorowanego cyklopentadienu obok powstających produktów ubocznych. Próbowano usunąć te niedogodności przez zastosowanie stałych lub gazowych katalizatorów i zmieniając zakres temperatury (opis patentowy Niemieckiej Republiki Federalnej nr 943.647 oraz opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2.650.942). W tym celu wprowadzano polichloropentany z chlorem do strefy reakcyjnej całkowicie lub częściowo wypełnionej katalizatorem, której temperatura stale wzrasta od miejsca wejścia do wyjścia produktu. Zakres temperatury wynosi od 280 — 350 °C do 375 — 550 °C. Próbowano również polepszyć wydajność reakcji przez zwracanie do strefy reakcyjnej niepożądanych ubocznych produktów (opis patentowy Niemieckiej Republiki Federalnej nr 1.013.646).

Znane metody dotyczące produkcji sześciochlorocyklopentadienu z pentanów w dwustopniowym procesie wykazują różne wady. Tak na przykład

2

tworzą się, szczególnie na stałych katalizatorach, osady, które szybko osłabiają działanie katalizatorów, a składnikom reakcji utrudniają swobodny przepływ. Ponadto zawsze powstają w tym procesie produkty, które obok sześciochlorocyklopentadienu zawierają jeszcze czterochlorek węgla, czterochloroetylen, sześciochloroetan, sześciochlorobutadien, ośmiochlorocyklopenten i sześciochlorobenzen. Tego rodzaju skład jest charakterystyczny dla tych wszystkich metod, w których reakcja zachodzi w stosunkowo wąskiej przestrzeni reakcyjnej. Składniki biorąc udział w reakcji tak energicznie reagują, że produkty pośrednie przedwcześnie opuszczają strefę reakcji i przechodzą do produktu reakcji. Przeróbka uzyskanej mieszaniny, złożonej z siedmiu składników, za pomocą destylacji wymaga dużego nakładu energii. Szczególne trudności występują zawsze przy przeróbce za pomocą destylacji mieszaniny takich substancji, które posiadają temperaturę wrzenia w pobliżu 200°C. Trudności te wzrastają wraz ze wzrostem ilości składników. Szczególnie niekorzystnie wpływa obecność sześciochloroetanu, który ze względu na swe właściwości powoduje łatwe zatykanie aparatury.

Według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2.509.160 reakcję prowadzi się w wydłużonej rurce, przy czym niedogodności tego sposobu i próby jego ulepszenia zostały już opisane na wstępie.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że można uzyskać

w ciągłym procesie dobrą wydajność ogólną i bardzo dobrą wydajność na jednostkę czasu i przestrzeni sześciochlorocyklopentadienu, jeżeli wtryskuje się wstępnie schlorowany n-pentan z chlorem do reaktora, w którego strefie reakcyjnej temperatura ciągle wzrasta, w znany sposób, przy czym stosuje się tak długą drogę przebiegu reakcji, że można zrezygnować ze stanowiska katalizatora. Reakcję prowadzi się w reaktorze rurowym zwiniętym w spiralę, przy czym stosunek średnicy rury do jej długości wynosi więcej niż 1 : 1000, najkorzystniej 1 : 5000.

Znacznym efektem przy takim przebiegu reakcji jest to, że w przeciwieństwie do znanych metod sześciochlorocyklopentadien uzyskuje się jako jeden ze składników czteroskładnikowej mieszaniny, która zawiera czterochlorek węgla, czterochloroetylen, sześciochlorocyklopentadien i sześciochlorobenzen. Nie występują natomiast inne produkty reakcji, w szczególności sześciochloroetan, który zasadniczo utrudnia dalszą przeróbkę produktu.

Jako substancje wyjściowe można stosować przy tej metodzie wysoko schlorowane n-pentany, których gęstość waha się od 1,57 do 1,65 g/cm³. Te substancje miesza się dokładnie za pomocą rozpylacza z określoną każdorazowo ilością chloru i przeprowadza równomiernym strumieniem przez przestrzeń reakcyjną. Stosunek chloru do schlorowanego pentanu ustala się tak, by rozpylony chlor był w nadwyżce 0,5 do 1,5%. Na przestrzeń reakcyjną najlepiej nadaje się wewnątrz zwiniętej w spiralę rury ze szkła, kwarcu albo niklu. Stojący pionowo dolny koniec spirali utrzymuje się za pomocą ogrzewania gazowego lub olejowego w temperaturze 480°C. U góry, w miejscu wejścia sub-

stancji wsadowej, temperatura opada do 250°C. Ważny jest stosunek średnicy rury zwiniętej w spiralę do jej długości. Winien on być dość duży, aby zapewnić dużą powierzchnię ścian dla reakcji. Stosunek ten ustala się nie niżej niż 1 : 1000, najkorzystniejszy jest stosunek wielkości 1 : 5000.

Po ostudzeniu gazów reakcyjnych i absorpcji wytworzonego w czasie reakcji chlorowodoru można mieszaninę reakcyjną oddzielić od wodnego kwasu solnego i przerobić za pomocą destylacji.

Przykład. Rurę szklaną długości 45 m i średnicy nominalnej 10 mm zwiniętą w spiralę o średnicy 180 mm ogrzewa się gazem w ten sposób, że dolne zwoje ogrzewa płomień gazowy o temperaturze 480°C, a górne o temperaturze 250°C. Do tej spirali wtryskuje się od górnego końca 54 g polichloro-n-pentanu o gęstości 1,64 g/cm³ oraz 12 litrów chloru gazowego na minutę. Po ostudzeniu i kondensacji chlorowodoru otrzymuje się 50 g produktu surowego na minutę, który składa się w 1—3% z czterochloru węgla, w 9—12% z czterochloroetyleny, 73—77% z sześciochlorocyklopentadienu i w 13—17% z sześciochlorobenzeny.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób ciągły wytwarzania sześciochlorocyklopentadienu przez działanie chloru na wstępnie schlorowane n-pentany w reaktorze rurowym w przedziale temperatury od 250 — 480°C, **znamienny tym**, że schlorowane wstępnie za pomocą chloru n-pentany wtryskuje się do reaktora w kształcie rury, korzystnie zwiniętej w spiralę, przy czym stosunek średnicy rury do jej długości wynosi więcej niż 1 : 1000, najkorzystniej 1 : 5000.