



Patent dodatkowy
do patentu: _____

Zgłoszono: 11. VIII. 1966 (P 116 058)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10. IX. 1968

Kl. 12 o, 2/05

MKP C 07 c

17/10

CZŁOŚC

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: mgr Wojciech Nawrot, mgr Henryk Tatur,
inż. Tadeusz Blauth

Właściciel patentu: Zjednoczone Zespoły Gospodarcze, Warszawa (Polska)

Sposób chlorowania parafin oraz takich związków aromatycznych jak fenole, polifenole, naftalen

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób chlorowania parafin oraz takich związków aromatycznych jak fenole, polifenole, naftalen, zawierających wodę w ilości do 3%, siarkę w postaci wolnej oraz związanej do 1%, w obecności katalizatorów metalicznych i ich związków.

Opisane w literaturze technicznej metody chlorowania opierają się na ogół na obróbce surowców czystych, wstępnie oczyszczonych metodami fizyko-chemicznymi. W skali przemysłowej przygotowanie surowców do chlorowania, a więc ich wstępne oczyszczenie jest kłopotliwe i mało ekonomiczne. W przypadku związków nieoczyszczonych uzyskuje się małe wydajności reakcji chlorowania.

Najbardziej niebezpiecznymi zanieczyszczeniami parafin oraz takich związków aromatycznych jak fenole, polifenole, naftalen są woda, siarka w postaci wolnej i związanej.

Np. fenol w zależności od pochodzenia i sposobu przewożenia zawiera zawsze około 0,5% wody, 0,03% siarki w postaci wolnej lub związanej, 0,2% zasad pirydynowych i jonów metalicznych, 0,5% olejów obojętnych. Takie same lub podobne zanieczyszczenia znajdują się w polifenolach, naftalenach i innych związkach aromatycznych. Zanieczyszczenia te w decydujący sposób wpływają na wydajność reakcji chlorowania, szczególnie podczas stosowania katalizatorów metalicznych i ich związków.

2

Woda dezaktywuje praktycznie wszystkie katalizatory metaliczne i niemetaliczne. Siarka po procesie redukcji i destrukcji związków już jako jon dwuujemny (S^{2-}) w energiczny sposób reaguje z katalizatorami metalicznymi, niszcząc strukturę ich centr aktywnych poprzez wytrącanie na ich powierzchni nierozpuszczalnych siarczków. Natomiast nierozłożone związki organiczne i nieorganiczne, w których siarka związana jest wiązaniem atomowym tworzą z katalizatorem metalicznym i jego związkami kompleksy metaliczne typu koordynacyjnego i chelatowego, dezaktywując podobnie jak woda powierzchnię aktywną katalizatorów.

Stwierdzono, że niedogodności te można usunąć, jeżeli zarówno wodę, jak też zanieczyszczenia siarką, występujące w surowcu poddawany chlorowaniu unieszkodliwia się na drodze związania z odpowiednimi związkami chemicznymi. W sposób według wynalazku wodę wiąże się w znany sposób przez wprowadzenie do surowca bezwodnika kwasu octowego lub innego bezwodnika kwasowego, a siarkę występującą w zanieczyszczeniach za pomocą soli miedzi zwłaszcza siarczanu lub chlorku czteroaminomiedziowego. Bezwodnik kwasu octowego wprowadza się w ilości potrzebnej do całkowitego związania wody, przy czym ilość ta może wynosić do 5% wagowych w stosunku do surowca. Sole miedzi wprowadza się w ilości potrzebnej do całkowitego zablokowania

nia siarki wolnej i jej soli, przy czym ilość ta może wynieść do 2% wagowych w stosunku do surowca.

Jony miedzi dwuwartościowej są doskonałym środkiem wiążącym siarkę wolną i związaną w postaci nawet trwałych związków. Sposób według wynalazku pozwala więc na wyeliminowanie z surowca tych czynników, które powodują dezaktywację katalizatora.

Sposobem według wynalazku do zanieczyszczonego surowca wprowadza się w ciągu 15–30 minut w temperaturze 50°C–100°C przy ciągłym mieszaniu substancje wiążące zanieczyszczenia, po czym dodaje się odpowiedniego katalizatora i następnie w znany sposób chloruje.

Prowadząc chlorowanie sposobem według wynalazku uzyskuje się wydajność reakcji zbliżoną do wydajności reakcji chlorowania czystych surowców, przy czym osiąga się znaczne skrócenie procesu chlorowania przy stosowaniu tych samych katalizatorów. Sposób według wynalazku okazał się szczególnie korzystny podczas chlorowania fenoli i polifenoli, a więc tych związków, które są najbardziej zanieczyszczone substancjami szkodliwymi dla aktywności katalizatorów.

Przykład I. Do 94 g fenolu zawierającego 0,9% wody i 0,2% zanieczyszczeń siarką dodano 2 g bezwodnika kwasu octowego i 0,2 g siarczanu czteroaminomiedziowego $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4]$. Mieszaninę tę ogrzano do temperatury 50°C i po piętnastu minutach dodano 0,2 g katalizatora tellurowego i poddano chlorowaniu. W czasie chlorowania temperaturę stopniowo podwyższano do 170°C. Po 17,5 godzinach chlorowania masa surowca wzrosła do 264 g, co odpowiada wzorowi cząsteczkowemu pięciochlorofenolu. Ilość atomów chloru podstawionych do pierścienia fenolowego sprawdzono metodą Stiepanowa.

Równocześnie przeprowadzono chlorowanie jak w przykładzie I, jednak bez dodatku bezwodnika kwasu octowego i siarczanu czteroaminomiedziowego. Po 17,5 godzinach chlorowania nastąpił przyrost masy do 229 g.

Przykład II. Do 170 g polifenolu zawierającego 0,5% wody i 0,3% zanieczyszczeń siarką dodano 3 g bezwodnika kwasu octowego oraz 0,8 g siarczanu czteroaminomiedziowego. Mieszaninę ogrzano do temperatury 80°C i jednocześnie mieszano. Po piętnastu minutach od chwili osiągnięcia temperatury 80°C dodano 0,2 g tlenków antymonu jako katalizatora i rozpoczęto chlorowanie gazowym chlorem z butli. Po 6 godzinach chlorowania przyrost masy wyniósł 39,8 g, co odpowiada wprowadzeniu jednego atomu chloru do cząsteczki polifenolu.

Dla celów porównawczych przeprowadzono chlorowanie jak w przykładzie II jednak bez dodatku bezwodnika kwasu octowego i siarczanu cztero-

aminomiedziowego. Po 6 godzinach chlorowania przyrost masy wyniósł 31,8 g.

Przykład III. 128 g naftalenu łuskowego zawierającego 0,4% wody i 0,3% zanieczyszczeń siarką stopiono w temperaturze 80°C, po czym dodano 1 g bezwodnika kwasu octowego i 0,6 g siarczanu czteroaminomiedziowego. Po piętnastu minutach mieszania dodano 0,2 g tlenków antymonu jako katalizatora i przepuszczono umiarkowanym strumieniem gazowy chlor z butli. Po 13 godzinach chlorowania w temperaturze 80°C masa substratu wzrosła do 265 g co odpowiada masie czterochloronaftalenu.

Ilość wprowadzonych atomów chloru do pierścienia oznaczano metodą Stiepanowa.

Analogiczna próba chlorowania naftalenu, chlorowanego tylko w obecności tlenków antymonu jako katalizatora, dała taki sam przyrost masy dopiero po 15,5 godzinach.

Przykład IV. 100 g parafiny zawierającej 0,5% wody i 0,2% zanieczyszczeń siarką stopiono w temperaturze 70°C, po czym dodano 1 g bezwodnika kwasu octowego i 0,5 g siarczanu czteroaminomiedziowego. Po piętnastu minutach dodano 0,2 g tlenków antymonu jako katalizatora i przepuszczono umiarkowanym strumieniem gazowy chlor z butli. Po 3,5 godzinach chlorowania w temperaturze 70°C masa substratu zwiększyła się do 140,1 g co odpowiada wprowadzeniu jednego atomu chloru.

Analogiczna próba chlorowania parafiny, chlorowanej tylko w obecności tlenków antymonu jako katalizatora, dała taki sam przyrost masy dopiero po 4,5 godzinach.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób chlorowania parafin oraz takich związków aromatycznych jak fenole, polifenole, naftalen zawierających do 3% wody i do 1% zanieczyszczeń w postaci siarki wolnej oraz związanej przez traktowanie surowca bezwodnikiem kwasu octowego w celu związania wody i następnie chlorowanie, w obecności katalizatorów metalicznych i ich związków, **znamienny tym**, że do surowca oprócz bezwodnika kwasu octowego lub innego bezwodnika kwasowego wiążącego wodę wprowadza się w temperaturze 50–100°C bezwodną sól miedziową, najkorzystniej w postaci siarczanu lub chlorku czteroaminomiedziowego, w ilości potrzebnej do związania siarki stanowiącej zanieczyszczenia, po czym prowadzi się chlorowanie w znany sposób.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że bezwodnik kwasu octowego lub inny bezwodnik kwasowy wiążący wodę wprowadza się do surowca w ilości do 5% wagowych, a sól miedziową w ilości do 2% wagowych.