

POLSKA
ZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

58479

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 01.VI.1967 (P 120 848)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.X.1969

Kl. 12 q, 1/01

MKP C 07 c

87/22

UKD

Współtwórcy wynalazku

i Ryszard Wilgocki, Lublin (Polska)
współwłaściciele patentu: Krzysztof Twardowski, Poznań (Polska)

Sposób wytwarzania chlorku chlorocholiny

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania chlorku chlorocholiny przez reakcję trójmetyloaminy i 1,2-dwuchloroetanu.

Znane dotychczas metody otrzymywania chlorku chlorocholiny przez reakcję trójmetyloaminy i 1,2-dwuchloroetanu są procesami typowo okresowymi. W odpowiednim reaktorze poddaje się reakcji obydwu substraty przeważnie w środowisku bezwodnym, przy czym wytrąca się stały chlorek chlorocholiny. W miarę przebiegu reakcji prędkość jej spada. Dla uzyskania zadowalających wydajności reakcję prowadzi się w ciągu kilku lub kilkunastu godzin, mimo że ilości chlorku chlorocholiny powstające w końcowym okresie nie są duże.

Dalszą wadą jest to, że pomimo iż wytrącający się w pierwszym okresie reakcji stały chlorek chlorocholiny jest osadem niezwartym, to w miarę dalszego wydzielania powstaje stały osad przywierający do ścian reaktora. Stwarza on z tego powodu trudności przy opróżnianiu reaktora i dalszym prze-

robie. Dla wyeliminowania tej ostatniej niedogodności prowadzi się reakcję trójmetyloaminy i 1,2-dwuchloroetanu w autoklawie w środowisku wodnym, tak jak to opisano w opisie patentowym Niemieckiej Republiki Demokratycznej nr 48619. Proces trwa ca 10 godzin i za jego pomocą można otrzymać tylko wodny roztwór chlorku chlorocholiny.

Znany jest też inny sposób otrzymywania wodnego roztworu chlorku chlorocholiny polegający na

2

tym, że mieszaninę uzyskaną z prowadzonej w środowisku bezwodnym reakcji trójmetyloaminy i 1,2-dwuchloroetanu poddaje się destylacji z parą wodną bez uprzedniego wyodrębniania stałego chlorku chlorocholiny. Zaletą tej metody jest to, że tą drogą można w łatwy sposób oddzielić nieprzereagowane substraty od produktu, przy czym ten ostatni uzyskuje się w postaci roztworu wodnego.

W sposobie tym można ewentualnie reakcję przerwać przed jej zakończeniem, to jest w okresie gdy jej prędkość jest już niewielka. Po destylacji z parą wodną nieprzereagowany 1,2-dwuchloroetan odzyskuje się z destylatu w postaci czystej, nadającej się po osuszeniu wprost do ponownego wprowadzenia do reakcji z następną porcją substratów. Również trójmetyloaminę odzyskuje się w postaci czystej. Stosując taki sposób może się więc nie opłacać prowadzić reakcję syntezy do końca a więc również w jej końcowym najwolniejszym okresie. Ten znany sposób był jednak również procesem okresowym.

Wynalazek ma na celu wyeliminowanie wad znanych procesów w których reakcję trójmetyloaminy i 1,2-dwuchloroetanu prowadzi się w środowisku bezwodnym, przy równoczesnym stworzeniu możliwości uzyskania bądź to stałego chlorku chlorocholiny (a taki można uzyskać tylko w środowisku bezwodnym, gdyż chlorek ten jest silnie higroskopijny i w środowisku wodnym praktycznie nie wy-

dziela się), bądź też wodnego roztworu tego chloru, albo obydwu tych postaci równocześnie.

Cel ten według wynalazku osiągnięto dzięki temu, że 1,2-dwuchloroetan wprowadza się w reakcję z trójmetyloaminą w procesie ciągłym, stały produkt odseparowuje się już w trakcie jego wydzielania, a oddzieloną mieszaninę zawierającą nieprzereagowane substraty i niewydzielony jeszcze chlorek chlorocholiny zwraca się lub kieruje do pojemników, gdzie resztę produktu wydziela się w postaci stałej albo roztworu, zwłaszcza wodnego, przy czym z tych zbiorników nieprzereagowane substraty zwraca się w znany w zasadzie sposób do cyklu produkcyjnego.

W sposobie według wynalazku kontaktowanie reagentów następuje w przepływie. Środowisko reakcyjne stanowi mieszanina składająca się z ciekłego 1,2-dwuchloroetanu, trójmetyloaminy i chloru chlorocholiny. Powstający w takich warunkach stały produkt nie ma tendencji do zbrylania i przywierania do ścian aparatury. Osad ten odseparowuje się, na przykład na filtrach lub wirówkach włączonych w obieg cieczy reakcyjnej. Odseparowanie produktu odbywa się w trakcie jego wytrącania. Możliwe jest przy tym bądź to stałe prowadzenie mieszaniny reakcyjnej w obiegu zamkniętym doprowadzając do tego obiegu ciągle substraty i odseparowując produkt, bądź też po zakończeniu odbywającej się w przepływie pierwszej fazy reakcji odseparowuje się wydzieloną w tej fazie część produktu stałego, a oddzieloną mieszaninę reakcyjną kieruje się do zbiorników.

Pierwsza odbywająca się w przepływie faza procesu trwa przy temperaturze 60–100°C kilkadziesiąt minut i wytrąca się podczas niej mniej więcej połowa produktu. Mieszanina reakcyjna skierowana do zbiorników przebywa w nich 1–2 doby. W zbiornikach nie potrzeba stosować ogrzewania. Następuje w nich wydzielenie reszty produktu w postaci nieprzywierającego do ścian osadu.

Produkt ze zbiorników można odbierać bądź to w postaci stałej, bądź też w postaci roztworu, zwłaszcza wodnego. W tym ostatnim przypadku mieszaninę reakcyjną lub poreakcyjną, zgromadzoną w pojemnikach, poddaje się destylacji z parą wodną. Pary nieprzereagowanych substratów oddestylowują z parą wodną. Substraty te po odpowiedniej przeróbce zwraca się do syntezy.

Dla pokonania oporów hydraulicznych instalacji i zapewnienia przepływu mieszaniny reakcyjnej korzystnie jest stosować ciśnienie, zwłaszcza 0,2–10 atmosfer. Korzystnie jest też prowadzić proces w temperaturze w zakresie 20–120°C, ewentualnie w obecności cieczy inercyjnych takich jak węglowodory lub inne.

Jest rzeczą oczywistą, że w części instalacji, w której uzyskuje się zawsze tylko stały chlorek chlorocholiny, a więc w początkowym etapie syntezy, substraty można prowadzić we współprądzie lub przeciwprądzie.

Przykład I. Chlorek etylenu w ilości 5,35 moli/godzinę odprowadzano w sposób ciągły ze zbiornika zapasowego do ciśnieniowego reaktora typu rurowego. Z oddzielnego naczynia ciśnieniowego doprowadzano do reaktora rurowego gazową trójmetyloaminę w ilości ca 5,40 moli/godz.

W reaktorze przepływowym nastąpiła w temperaturze 60–80°C chemisorpcja trójmetyloaminy w chloru etylenu, w wyniku której powstaje chlorek chlorocholiny.

Następnie mieszaninę przepuszczano przez filtr ciśnieniowy (układ 2 filtrów pracujących na zmianę), na którym oddzielono stały chlorek chlorocholiny, a pozostałą ciekłą mieszaninę nieprzereagowanych składników zwracano ponownie do reaktora przepływowego.

Osad na filtrze przemycano zimnym chlorkiem etylenu, a następnie suszono strumieniem gorącego powietrza.

Godzinowa wydajność aparatury wynosiła 0,84 kg chloru chlorocholiny w postaci stałej.

Przykład II. Reakcję prowadzono jak w przykładzie I. z tym, że stosowano chlorek etylenu w ilości 15 moli/godzinę i trójmetyloaminę w ilości 5,40 moli/godzinę.

Temperatura w reaktorze przepływowym wynosiła 100–80°C. Mieszaninę reakcyjną zawierającą produkt reakcji i substraty wprowadzano do zespołu zbiorników ciśnieniowych, których zawartość pozostawiono do powolnego ostygnięcia na okres 24 (48) godzin. Po tym okresie czasu masę poreakcyjną w pojemnikach ogrzewano bezprzeponowo przy pomocy pary wodnej. W naczyniu destylacyjnym powstaje wodny roztwór chloru chlorocholiny, a pary 1,2-dwuchloroetanu oraz trójmetyloaminę zwracano ponownie do reaktora. Otrzymano w ciągu doby 17 kg chloru chlorocholiny w postaci roztworu wodnego o stężeniu 70–80%.

Przykład III. Reakcję prowadzono analogicznie jak w przykładzie I. Z reaktora przepływowego mieszaninę wprowadzano na filtr ciśnieniowy, na którym oddzielano stały chlorek chlorocholiny. Natomiast pozostałą ciekłą mieszaninę wprowadzano do zespołu ciśnieniowych zbiorników, w których przebiegała druga faza procesu w ciągu 10 godzin w temp. 60–20°C. Po tym okresie czasu masę poreakcyjną traktowano parą wodną jak w przykładzie II, z tym, że pary 1,2-dwuchloroetanu i trójmetyloaminy przed wprowadzeniem do reaktora przepływowego osuszano od pary wodnej. Otrzymano w ciągu doby około 7 kg chloru chlorocholiny w postaci produktu krystalicznego oraz około 10 kg chloru chlorocholiny w postaci roztworu wodnego o stężeniu 70%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania chloru chlorocholiny przez reakcję trójmetyloaminy i 1,2-dwuchloroetanu, **znamienny tym**, że 1,2-dwuchloroetan wprowadza się w reakcję z trójmetyloaminą w procesie ciągłym, przy czym stały produkt odseparowuje się już w trakcie jego wydzielania, a oddzieloną mieszaninę zawierającą nieprzereagowane substraty i niewydzielony chlorek chlorocholiny zwraca się lub kieruje do pojemników, w których resztę produktu wydziela się w postaci stałej albo roztworu, zwłaszcza wodnego, przy czym z tych zbiorników nieprzereagowane substraty zwraca się do cyklu produkcyjnego.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że proces prowadzi się pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego, a zwłaszcza w zakresie 0,2—10 atmosfer.

3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że proces prowadzi się przy temperaturze w zakresie 20—120° C.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w obecności cieczy inercyjnych.

5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że początkowy etap syntezy chlorku chlorocholiny prowadzi się przy współprądzie lub przeciwprądzie reagentów.