

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

212 875 B

(21) A bejelentés ügyszám: P 94 03196
(22) A bejelentés napja: 1994. 11. 07.
(30) Elsőbbségi adatok:
P 43 38 195.2 1993. 11. 09. DE

(51) Int. Cl.⁶

C 07 C 19/02

C 07 C 17/10

(40) A közzététel napja: 1995. 07. 28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1996. 12. 30.

(72) Feltalálók:

Bewart, Dietmar, Gersthofen (DE)
dr. Freyer, Walter, Stadtbergen (DE)

(73) Szabadalmas:

HOECHST AG., Frankfurt/Main (DE)

(74) Képviselő:

ADVOPATENT Szabadalmi Iroda, Budapest

(54)

Eljárás nagymértékben klórozott paraffinok előállítására

(57) KIVONAT

Nagymértékben klórozott paraffinokat állítanak elő
14–40 szénatomos paraffin cseppfolyósított klórral

történő reagáltatásával, víz jelenlétében. A reakcióhoz
szerves oldószert nem alkalmaznak.

A találmány tárgya eljárás nagymértékben klórozott szénhidrogének előállítására víz jelenlétében, szerves oldószer alkalmazása nélkül.

Klórozott szénhidrogének előállításánál, melyek 14–40 szénatommal és 60 tömeg%-nál több klórral rendelkeznek, a klórozást szerves oldószerben hajtják végre, mivel a képződött klórozott paraffinok olvadási viszkozitása igen nagy és a gázalakú, valamint a folyékony fázis közötti klórcsere nem megy végbe megfelelően. Oldószerként elsősorban széntetrakloridot, újabban kloroformot is alkalmaznak. Az irodalomban klór-fluor-szénhidrogének használatáról is írnak (1. DE 2 150 599). A klórparaffinokká történő átalakítás folyékony klór alkalmazásával és a szabad gyököt képző katalizátor, mint például szerves peroxidok jelenlétében vagy ultraibolya sugár, röntgensugár stb. hatására megy végbe.

Mint ahogy a klór-szénhidrogének egészség- és környezetkárosító hatása következtében különös figyelmet kell fordítani kezelésükre, feladatként jelentkezik, hogy mennyiségüket a termelési folyamatban a lehető legnagyobb mértékben csökkentsük.

Azt tapasztaltuk, hogy nagymértékben klórozott paraffinokat szerves oldószer távollétében is elő lehet állítani.

Találmányunk tárgya tehát jelentése több mint 60 t% klórt tartalmazó, nagymértékben klórozott paraffinok előállítására 75–105 °C hőmérsékleten, 10 bar-ig terjedő nyomáson, 14–40 szénatomos paraffin folyékony klórral történő átalakításával. Az átalakítást a késztermékre számítva 0,5–3 t% víz jelenlétében viszzük végbe.

A találmány szerinti eljárásához kiindulási anyagként telített vagy telítetlen 14–40, előnyösen 17–24 szénatomos szénhidrogének szolgálnak, melyek már tartalmazhatnak klóratomokat. Ezekhez a termékekhez különféle paraffinfajták, például n-paraffinok, α -olefinnek tartoznak.

A klórozást folyékony klórral folytatjuk le. A reakcióedényben lévő nyomás 10 bar-ig terjedhet, előnyösen 2–6 bar között van. A reakcióhőmérséklet értéke 75–140 °C, előnyösen 80–105 °C.

A reakciót szabad gyököket képező katalizátor jelenlétében folytatjuk le. A –COC–, –COOOOC–, illetve CNNC-vegyületek kötése már alacsony hőmérsékleten disszociálnak és szabad gyököket képeznek.

A szabad gyököket képező katalizátor előnyösen valamely azovegyület, például egy azonitril, mint α , α -azo-diizobutironitril, vagy valamely szerves peroxid, mint benzoil-peroxid vagy valamely szerves hidroperoxid. Előnyösen α , α -azo-di-izo-butironitril és dilauril-peroxid kerül alkalmazásra.

A szabad gyökök képzésére azonban ultraibolya fényt vagy más ionizáló sugárzást, mint például röntgenfényt is lehet alkalmazni.

A paraffinok klórral történő átalakítására víz jelenlétében kerül sor, mely a reakció során keletkező hidrogénkloridot abszorbeálja. A reakció kezdetén a késztermékre számítva a víz tömege 0,5–3 t%, vagy tömegaránya 1:6–1:15 az alkalmazott szénhidrogénre számítva.

A találmány szerinti eljárást különféle készülékek-

ben folytatjuk le, így keverőtartály, filmreaktorok, gyűrűs reaktorok, buborékoszlop-reaktorok alkalmazása egyaránt lehetséges. Lényeges, hogy a vizes és a szerves fázis intenzív átkeverése jöjjön létre. Előnyösen forgólapátos keverővel ellátott keverőtartályt alkalmazunk.

A találmány szerinti eljárással egyszerű módon lehet nagymértékben klórozott paraffinokat előállítani. Azt tapasztaltuk, hogy sósav jelenléte magas hőmérsékleten sem idéz elő minőségromlást. Az adott feltételek között a klórparaffinokat igen jól lehet elválasztani a sósavtól. A klórparaffinnak az utáncsatolt készülékbe történő továbbítását gátló emulziórétég nem lép fel.

A következő példák a találmányt közelebbről világítják meg.

A kísérleteket egy 8 m³ nagyságú, acéllal bevont keverőtartályban folytattuk, le, mely forgólapátos keverővel volt ellátva. A reakciókeveréket a 3 szárnnyal rendelkező keverővel, mely rugalmas felületekkel, ún. áramlászavarókkal van kapcsolatban, kevertük. A klórozó olyan vezetékekkel volt ellátva, melyek segítségével a nyersanyagokat, mint paraffint, vizet vagy hígított sósavat, a szerves oldószert, valamint a gyökindítót be lehet vinni a tartályba. A cseppfolyósított klór folyamatos bevezetéséhez egy merülőcső állt rendelkezésre, mely előnyösen a reakciókeverékbe merül és lehetőség szerint a keverőnívó alatt végződik. A víz vagy a sósav tömegét minden kísérlet esetén úgy szabtuk meg, hogy a klórozás alatt 29–35 t%-os sósav keletkezzék, úgy, hogy a klórozásnál keletkező hidrogén-klorid elvezetésére nem volt szükség.

Nyomás- és hőmérséklet-mérő berendezések révén a klórozás egységességét biztonságtechnikai úton érték el.

Az összehasonlító példa

730 kg, 17–26 szénatomszámú paraffin-szénhidrogénből, 1600 kg széntetrakloridból [40% (m/m) az előállított klórparaffinra vonatkoztatva], valamint 3900 kg vízből álló keveréket az előállított klórparaffinra vonatkoztatva 0,3% dilauril-peroxid jelenlétében, 84–103 °C hőmérsékleten és olyan nyomáson, mely a klórozás során 5,3 bar-ra emelkedik, 3570 kg cseppfolyósított klórral reagáltattunk. A kívánt klórmennyiséget kb. 5 óra alatt lehetett bevenni, melynél a klór teljes mértékben, azaz több mint 99,9%-ban (m/m) reakcióba lépett. A klórozás befejezése után a keverőt leállítottuk, hogy a fázisok 10 percen belül szétváljanak. A szerves fázist az oldószer eltávolítása céljából leeresztettük.

A klórparaffin 72% (m/m) klórt tartalmazott, a hozam 2500 kg szilárd klórparaffin volt.

B összehasonlító példa

A klórozást az A összehasonlító példában leírtakhoz hasonló módon hajtottuk végre azzal az eltéréssel, hogy a széntetraklorid helyett kloroformot alkalmaztunk, és hogy a kloroformot széntetrakloriddá klóroztuk, a felhasználandó klórtömeget megnöveltük. A kapott klórparaffin klórtartalma kb. 72% (m/m) volt; a fázis-szétválasztást 10 percen belül, a 84–100 °C-nál történt klórozással érték el.

C összehasonlító példa

A kísérleti feltételek változása során az egyébként konstans mennyiségeknél a széntetraklorid mint oldószer mennyiségét 1400 kg-ra [megfelelően 30% (m/m) az előállított klórparaffinra vonatkoztatva] csökkentettük. Kb. 5,5 órás klórozási és kb. 10 perces fázis-elválasztási időnél 84–102 °C hőmérsékleten 2500 kg klórparaffint állítottunk elő; a klórtartalom 72% (m/m) volt. Az utánkapcsolt készülékben az oldószer eltávolításához 10 percre volt szükség.

D összehasonlító példa

A kísérleti feltételek változása során az egyébként konstans mennyiségeknél a széntetraklorid mint oldószer mennyiségét 900 kg-ra [megfelelően 26% (m/m), az előállított klórparaffinra vonatkoztatva] csökkentettük. Kb. 5,5 órás klórozási és 20 perces fázis-elválasztási időnél, 95 °C hőmérsékleten 2500 kg klórparaffint állítottunk elő; a klórtartalom kb. 72% (m/m) volt. A fázisok között egy emulziós réteget figyeltünk meg. A termék az utánkapcsolt készülékbe 12 perc alatt jutott át és ebben csak csekély mértékben volt gátolva.

E összehasonlító példa

A kísérleti feltételek változása során az egyébként konstans mennyiségeknél a széntetraklorid mint oldószer mennyiségét 600 kg-ra [megfelelően 19% (m/m), az előállított klórparaffinra vonatkoztatva] csökkentettük. Kb. 5,5 órás klórozási és 25 perces fázis-elválasztási időnél 94 °C hőmérsékleten 2500 kg klórparaffint állítottunk elő; a klórtartalom kb. 72% (m/m) volt. A fázisok között emulziós réteg keletkezett, melynek tömege lényegesen nagyobb volt, mint a D összehasonlító példában. Az áthaladási idő az utánkapcsolt készülékbe, az oldószer eltávolítására, 23 percre növekedett.

F összehasonlító példa

A kísérleti feltételek további változása során az egyébként konstans mennyiségeknél a tetraklór-metán mennyiségét 300 kg-ra [megfelelően 11% (m/m), az előállított klórparaffinra vonatkoztatva] csökkentettük. Kb. 7 órás klórozási és kb. 40 perces fázis-elválasztási időnél, 94 °C hőmérsékleten 2500 kg klórparaffint állítottunk elő; a klórtartalom kb. 72% (m/m) volt. Az áthaladási idő utánkapcsolt készülékbe, az oldószer eltávolítására, kb. 60 percre növekedett. A két fázis közötti erős emulziós réteg jelentősen megnövelte az oldószer desztillációs idejét a magával ragadt sósav miatt.

1. példa

A kísérleti feltételek további változása során az egyébként konstans mennyiségek alkalmazásánál a széntetraklorid vagy kloroform használatáról teljesen lemondunk. Kb. 7,5 órás klórozási és kb. 30 perces fázis-elválasztási időnél, amit a hiányzó oldószer miatt 135 °C hőmérsékleten tudunk véghezvinni, ismét 2500 kg klórparaffint állítottunk elő. A fázis-elválasztást igen jól alakítottuk ki, emulziós réteg jelei nem mutatkoztak. A sósavfázis a maga részéről nagyon tiszta volt, klórparaffin pelyheket nem tartalmazott. Az utánkapcsolt készülékbe történő áthaladás ideje 55 perc volt. A jó fázis-elválasztás folytán a klórparaffin fázisból a sósav maradványait gyorsan és teljesen eltávolítottuk.

Ahhoz, hogy oldószer nélkül is elfogadható klórozási időt érjünk el, a forgólapátos keverő távolságának a keverőberendezés aljától olyan csekélynek kell lennie és a keverő átmérőjét úgy kell méretezni, hogy a leszívott klórparaffin/paraffin-keverék megfelelően jól legyen eloszlatva és a vizes fázissal, valamint a jelenlévő klórral bensőleg legyen elkeverve. A klór és a klórparaffin/paraffin-keverék reakciójára ez után került sor. Az átalakulás után az anyagot 140 °C-ig terjedő hőmérsékletre hevítettük, hogy a fázisok kifogástalan szétválását érjük el.

2. példa

A további kísérletekben az 1. példával analóg módon, azonos kísérleti feltételeknél és konstans mennyiségeknél az alkalmazott paraffin-szénhidrogént a lánc-hosszúság-eloszlás szerint variáltuk. Valamennyi esetben a klórozás befejezése után 140 °C-ig terjedő hőmérsékleteken anélkül értük el a fázisok szétválását, hogy a további feldolgozást zavaró emulziós réteget figyeltünk volna meg.

SZABADALMI IGÉNYPONT

Eljárás több, mint 60 t% klórt tartalmazó, nagymértékben klórozott paraffinok előállítására víz jelenlétében, 75–105 °C hőmérsékleten és 10 bar-ig terjedő nyomáson 14–40 szénatomos paraffin cseppfolyósított klórral történő reagáltatásával, *azzal jellemezve*, hogy a reakciót a késztermékre számítva 0,5–3 t% víz jelenlétében folytatjuk le.