

NORGE



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegningskrift nr. 123573

Int. Cl. C 07 c 37/02 kl. 12q-14/02
C 07 c 17/24 12 o-2/01

Patentsøknad nr. 4971/68 Inngitt 12.12.1968

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.7.1969

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 13.12.1971

Prioritet begjært fra: 30.12.1967 Tyskland,
nr. F 54449

Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft
vormals Meister Lucius & Brüning,
Postfach 800320, 6230 Frankfurt (Main) 80, Tyskland.

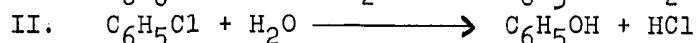
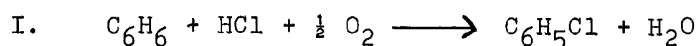
Oppfinnere: Hans Krekeler, Richard-Strauss-Str. 7, Wiesbaden,
Lothar Hörnig, Rauenthaler Weg 14, Frankfurt/Main,
Therese Quadflieg, Kirchweg 14, Kelkheim/Taunus og
Wilhelm Riemenschneider, Loreleistr. 45, Frankfurt/
Main, Tyskland.

Fullmektig: Bryns Patentkontor A/S.

Fremgangsmåte til fremstilling av fenol og karbontetraklorid
av benzen.

Det er kjent i en tottrinns reaksjon å fremstille fenol av
benzen. Ved denne som Raschig-fremgangsmåten kjente reaksjon dannes
ved oksyklorering av benzen i første rekke monoklorbenzen, som der-
etter ved hjelp av hydrolyse omdannes i fenol og saltsyre.

Deltrinnene ved Raschig-fremgangsmåten forløper etter
følgende ligninger:



Reaksjonstrinn I forløper imidlertid ikke utelukkende i
retning av dannelse av monoklorbenzen. Som biprodukter oppstår sam-
tidig høyereklorerte benzener, som eksempelvis diklorbenzen og også

3 til 6 ganger klorerte benzenderivater. Mengden av de dannede flere ganger klorerte benzenderivater såvel som deres relative mengdeforhold er avhengig av de eventuelle forsøksbetingelser ved benzenets oksyklorering. Av spesiell innvirkning er da mengden av omsatt benzen som på sin side i det vesentlige er avhengig av mengden av anvendt hydrogenklorid og oksygen. Med økende benzenomsetning øker også mengden av de ved siden av monoklorbenzen dannede polyklorbenzener.

Videre er det kjent at ved en 20%-ig omsetning av benzen dannes ved siden av 20 deler monoklorbenzen allerede 4 deler diklorbenzen. Fremfor alt på grunn av denne avhengighet mellom benzenomsetning og biproduktdannelse må benzenomsetningen holdes lav ved den tekniske utførelse av Raschig-fremgangsmåten. Den utgjør vanligvis bare 10%. Også ved overholdelse av disse optimale forsøksbetingelser er den tvangsmessig dannede mengde av høyere klorerte benzener betraktelig. Således får man f.eks. etter angivelse i Chem. Industrie 5, 531 (1953) av 260,5 kg benzen ved oksyklorering med saltsyre og oksygen

334,5 kg monoklorbenzen,
32,7 kg diklorbenzen og
16,1 kg tetraklorbenzen.

I dette tilfelle er altså eksempelvis 13% av den samlede mengde av benzenkloreringsproduktene gått tapt for videreanvendelse i delreaksjon II.

De høyere klorerte benzener selv er altså ekte ballastprodukter for fenolfremgangsmåten. De er tidligere enten som sådanne kassert eller først etter komplisert adskillelse fra hverandre tilført en anvendelse. Eksempelvis må det etter fraskillelse av de enda høyere klorerte benzener dannede diklorbenzen først oppdeles i de isomere bestanddeler i flere trinns, omstendelige skillefremgangsmåter før p-diklorbenzen kan utnyttes i skadedyrsbekjempelsesmidler.

Hvis triklorbenzen og tetraklorbenzen skal tilføres en anvendelse, må de først utvinnes ved fraksjonering av residuene fra diklorbenzendestillasjonen. Ved monoklorbenzenets hydrolyse oppstår ved siden av fenol og hydrogenklorid likeledes biprodukter. Det dreier seg da f.eks. om difenyl og/eller polyfenylforbindelser, som under tiden også inneholder klor eller oksygen som substituenten. Disse biprodukter ble tidligere ikke tilført noen opparbeidelse og utnyttelse.

Oppfinnelsens gjenstand er en fremgangsmåte til fremstil-

ling av fenol og karbontetraklorid fra benzen, idet fremgangsmåten er karakterisert ved at man fra en ved oksyklorering av benzen dannet blanding av mono- og polyklorbenzener helt eller delvis fraskiller monoklorbenzenet og på kjent måte overfører dette ved hydrolyse i fenol og omsetter den av polyklorbenzener og eventuelt monoklorbenzen bestående restmengde ved forhøyede temperaturer og trykk med klor til karbontetraklorid.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen overføres benzen såvel i fenol som i karbontetraklorid. Den omstendelige adskillelse av de høyere klorerte benzener er derved overflødig. Dessuten behøver den destillative adskillelse av monoklorbenzenet foretas mindre skarpt fra benzen-oksykloreringens produktblanding, da ved den for trykk-klorolysen til CCl_4 anvendte blanding av reaksjonsprodukter forstyrrer ikke et innhold av monoklorbenzen.

Ved klorolysen av de klorerte benzener og reaksjonsprodukter under dannelsen av CCl_4 oppstår som biprodukt hydrogenklorid. Dette hydrogenklorid kan - eventuelt med det hydrogenklorid som oppstår ved monoklorbenzenets hydrolyse - anvendes sammen med oksygen for oksykloreringen av benzen, hvorved den samlede fremgangsmåtes klorbalanse likeledes forbedres.

En ytterligere fordel ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen med hensyn til den samlede klorbalanse og på den fullstendige utnyttelse av biproduktene av Raschig-fremgangsmåten består i at det er mulig å underkaste de ved hydrolysen av monoklorbenzen ved siden av fenol og HCl dannede biprodukter og monoklorbenzen-holdige rester sammen med polyklorbenzenene for klorolyse. Av disse forbindelser dannes da likeledes CCl_4 .

Videre var det overraskende og ikke på noen måte forutsagt at ikke bare polyklorbenzener, men alle ved gjennomføring av Raschig-fremgangsmåten som biprodukter dannede substitusjons-, hydrolyse- og kondensasjonsprodukter som er av meget forskjellig kjemisk sammensetning som polyklorbenzener, oksygenholdige en- eller fler-kjernede fenylforbindelser, oksygen- og klorholdige en- eller fler-kjernede fenylforbindelser, hydrogenklorid kan overføres uten foregående adskillelse i meget gode utbytter i karbontetraklorid, et verdifullt kjemisk produkt.

Ved biproduktene dreier det seg om enkjernede klorfenoler, polyfenoler, polyklorbenzener og klorpolyfenoler, som - eventuelt over et eller flere oksygenatomer - kan være sammenknyttet med hver-

123573

4

andre til flerkjernede forbindelser av difenyl- resp. av difenyleterrekken. Som eksempler skal det nevnes de forskjellige klorfenoler, pyrekatekol, resorcinol, hydrochinon og deres klorsubstitusjonsprodukter, de forskjellige trihydroksybenzener og deres klorsubstitusjonsprodukter såvel som difenyl, polyfenylener, difenyletere og deres klor- og/eller hydroksysubstitusjonsprodukter.

Med hensyn til utnyttelsesmulighetene av disse biprodukter kan såvel benzenets klorering som monoklorbenzenets hydrolyse utføres med høyere omsetninger, f.eks. på en mer fordelaktig måte enn det hittil var mulig ved Raschig-fremgangsmåten.

Ved slutten av den samlede fremgangsmåte foreligger ved siden av fenol dessuten bare en definert klorforbindelse, nemlig karbontetraklorid, som på sin side er et like så betydelig kjemisk produkt som fenol. Av fordel er det videre at mengden av dannede sluttprodukter, fenol og CCl_4 , etter behov lar seg variere innen visse grenser. Ved Raschig-fremgangsmåten til fremstilling av fenol ble det hittil for det meste ikke arbeidet med en høyere benzenomsetning (eksempelvis høyere enn 10%), fordi ellers mengden av de som vanskelig utnyttbare biprodukter dannede to- og flere ganger klorerte benzener øker i sprang, og under tiden kan polyklorbenzene foreligge i samme mengder ved siden av monoklorbenzen. I videreutformning av Raschig-fremgangsmåten kan oksykloreringen, den første delreaksjon av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen gjennomføres således at pr. 1 mol anvendt benzen anvendes mer enn 0,1 mol hydrogenklorid og mer enn 0,05 mol oksygen bringes til omsetning, idet overskuddet av hydrogenklorid ikke skal utgjøre mer enn 10 mol og av oksygen ikke mer enn 5 mol. Således kan f.eks. den første delreaksjon av oksykloreringen av benzen gjennomføres med et overskudd på mer enn 0,1 mol hydrogenklorid og mer enn 0,05 mol oksygen pr. mol benzen. Derved fremkommer en høyere, over 10% liggende benzenomsetning, som på sin side muliggjør en bedre fremgangsmåteføring (mindre mengder av sirkulerende kretsløpssgass), vesentlig mindre dimensjonering av apparaturen og en betraktelig energibesparelse. Den på denne måte høyere mengde av to- og flere ganger klorerte benzener overføres deretter i CCl_4 , hvorved i den samlede fremgangsmåte ifølge oppfinnelsen forholdet mellom fenol og CCl_4 forskyves til gunst for CCl_4 .

Benzenets oksyklorering samt en etterfølgende hydrolyse av de adskilte monoklorbenzener gjennomføres på i og for seg kjent måte.

Også omsetningen av de fra monoklorbenzen adskilte klorerte benzener, dvs. en blanding av en eller flere forbindelser av diklorbenzen, triklorbenzen, tetraklorbenzen, pentaklorbenzen og heksaklorbenzen (som dertil eventuelt dessuten også kan inneholde monoklorbenzen som ikke forstyrrer reaksjonen, men likledes overføres i CCl_4) foregår med klor under dannelselse av karbontetraklorid på i og for seg kjent måte. Omsetningen kan foregå katalytisk f.eks. i nærvær av FeCl_3 eller ikke katalytisk, eksempelvis på rent termisk måte. Reaksjonen med klor finner sted ved forhøyet temperatur, også den ekstra anvendelse av trykk kan være fordelaktig. En foretrukket utførelsesform av fremgangsmåten består i at den klorbenzenholdige blanding bringes til reaksjon med klor kontinuerlig i gassfase ved temperaturer mellom 400 og 800°C i et trykkområde mellom 20 og 200 at.

Eksempel.

A Raschig-fremgangsmåten.

a) Benzenklorering.

Over 1000 ml av en katalysator som består av kobberoksyd og jernoksyd på aluminiumoksydbærere, og som er fremstilt ifølge eksempel 5 i tysk patent nr. 539.176, lar man det ved en temperatur på 250°C strøme en gassblanding som består av 390 g benzen, 336 g dampformet, konstantkokende 17%-ig vandig saltsyre og 120 liter luft pr. time. Reaksjonsproduktene består av:

294	benzen	= 75,4% av den anvendte mengde
109,3 g	monoklorbenzen	= 79% av omsatt benzen
23,6 g	diklorbenzen	= 13% "
6,8 g	triklorbenzen	= 3% "
5,3 g	tetraklorbenzen	= 2% "
3,4 g	CO_2	= 1% "
1,9 g	CO	= 0,9% "
1,5 g	høyere klorerte produkter	= 1,1% "
1,9 g	uforbrukt HCl	= 3% av den anvendte mengde
295	g vann.	

Etter fjerning av saltsyre ved vaskning med natronlut destilleres den gjenblivende blanding. Den først overgående benzen kan etter adskillelse av meddestillert vann igjen anvendes for reaksjonen. Som annen fraksjon får man en blanding av 103 g monoklorbenzen og 1,5 g diklorbenzen, som anvendes til hydrolyse til fenol.

123573

Den i sumpen tilbakeblivende blanding av 42,0 g klorerte benzener, hvorav 6,3 g er monoklorbenzen, anvendes for omsetning til karbontetraklorid.

b) Hydrolyse til fenol.

Over 700 ml av en hydrolyse-katalysator som består av trikalsiumfosfat og er fremstilt ifølge US-patent nr. 1.964.768, eksempel 1, og holdt på 480°C, føres pr. time en blanding av 525 g monoklorbenzen og 525 g vanddamp. Det anvendte monoklorbenzen består til 80% av kretsløpsprodukt og til 20% av det ifølge del a) i dette eksempel dannede monoklorbenzen med et innhold på 1,5% av diklorbenzen.

Blandingen som forlater reaktoren, kondenseres praktisk talt kvantitativt og ekstraheres med benzen. Fra den benzeniske fenolklorbenzenoppløsning fraskilles først benzen og deretter 420 g klorbenzen, som igjen tilbakeføres i kretsløpet. Fra kolonnesumpens produkt utvinnes man ved destillering i en ytterligere kolonne ekstra 72,0 g ren fenol med et smp. på 40,7°C. Da bare 104,5 g monoklorbenzenblanding er blitt nyanvendt, mens resten var kretsløps-monoklorbenzen, utgjør fenolutbyttet 90%, referert til omsatt monoklorbenzen. Den tilbakeblivende blanding av ca. 11 g polyfenoler og anvendte forbindelser (= 10% av utbyttet) omsettes sammen med de høyere klorerte benzener i klorlysen (se del B av dette eksempel).
B Klorolyse av klorerte benzener.

Reaktoren består av et stående edelstålør, som er foret med nikkel. Det har en lengde på 3,30 m og en indre vidde på 52 mm. Reaksjonskomponentene klor og blandingen av de klorerte benzener og fenoler innpumpes ved 40-50°C ved reaktorens nedre ende; og reaksjonsproduktene fjernes ved reaktorens hode. På dette sted befinner det seg en avspenningsventil, med hvis hjelp trykket i reaktoren holdes på 80 ato. Gassen avspennes og avkjøles først i trykkløse utskillere og deretter i kjølefeller og kondenseres. Reaktorens oppvarmning foregår ved 2 elektriske manteloppvarmninger. Den nedre manteloppvarmning som rekker til en høyde av 1 m, oppvarmes til maksimalt 250°C; temperaturen måles med et indretermometer. Denne strekning som omfatter et reaktorvolum på 2 liter, er forreaksjons-sonen. Den øvre manteloppvarmning innstilles således at reaktorens indre temperatur utgjør 600°C. Denne strekning som omfatter 5 liter reaksjonsvolum er hovedreaktoren. I denne apparatur innpumpes pr. time:

123573

- a) 420 g av en blanding som den fåes i del A i dette eksempel etter avdestillering av monoklorbenzen, og som inneholder
15% monoklorbenzen
53% diklorbenzen
16% triklorbenzen
13% tetraklorbenzen
3% ukjent.
- b) 110 g av residuet fra destillasjonen av renfenol, som beskrevet i del A/a) i dette eksempel .
- c) 5500 g klor.

Som kondensat oppfanges pr. time:

3235 g karbontetraklorid = 94% av det teoretiske

42,5 g heksaklorbenzen = 4% av det teoretiske.

I avgassen befinner det seg overskytende klor, det dannede hydrogenklorid og noe fosgen. Kloreten kan etter adskillelse igjen tilbakeføres i kretsløpet. Likeledes tilbakeføres det meddannende heksaklorbenzen igjen i klorolysereaksjonen og omsettes til karbon-tetraklorid.

Reaksjonens samlede balanse av delreaksjonen A og B i dette eksempel gir:

Av 96 g omsatt benzen lar det seg fremstille

72 g fenol og

323,5 g klorkarbontetraklorid.

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåte til fremstilling av fenol og karbontetraklorid av benzen, k a r a k t e r i s e r t ved at man fra en ved oksyklorering av benzen dannet blanding av mono- og polyklorbenzener helt eller delvis fraskiller monoklorbenzenet, på kjent måte ved hydrolyse overfører dette i fenol og omsetter den av polyklorbenzener og eventuelt monoklorbenzen bestående rest ved forhøyede temperaturer og trykk med klor til karbontetraklorid.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at det anvendes en blanding av mono- og polyklorbenzener eller med hydroksylgrupper substituerte polyklorbenzener, som oppstår ved oksyklorering av benzen, idet det pr. 1 mol anvendt benzen anvendes en mengde på mer enn 0,1 mol av hydrogenklorid og på mer enn 0,05 mol oksygen.

123573

8

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 og 2, k a r a k t e r i s e r t ved at de ved hydrolyse av monoklorbenzen til fenol samtidig dessuten dannede fenyl- og/eller polyfenylforbindelser og/eller polyfenyletere og/eller polyfenylenforbindelser, som også kan inneholde klor- og/eller oksygenholdige substituenten, underkastes omsetning med klor sammen med polyklorbenzenene og eventuelt ikke adskilte restmengder av monoklorbenzen.

Anførte publikasjoner: -