

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

68 515

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o,19/02

Zgłoszono: 17.IV.1969 (P 133 017)

Pierwszeństwo: 19.IV.1968 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP C07c 21/04

Opublikowano: 05.VII.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Hans Fernholz, Heinz Wendt

**Właściciel patentu: Farbwerke Hoechst A.G. vormals Meister Lucius Brüning,
Frankfurt n/Menem (Niemiecka Republika Federalna)**

Sposób wytwarzania chlorku allilu lub chlorku metallilu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania chlorku allilu. Na skalę przemysłową wytwarza się chlorek allilu przede wszystkim przez chlorowanie propylenu w podwyższonej temperaturze. Dużą wadą tego sposobu jest to, że jedynie połowa użytego chloru może być wykorzystana do wytwarzania chlorku allilu: druga połowa chloru przereagowuje z wytworzeniem chlorowodoru. Jest ona stracona do wytwarzania chlorku allilu, o ile w dalszym etapie reakcji chlorowodor nie zostanie utleniony z wytworzeniem chloru.

W celu lepszego wykorzystania użytego chloru próbowano już wytwarzać chlorek allilu bezpośrednio przez oksychlorowanie propylenu chlorowodem i tlenem. Znane są dwa takie sposoby.

Według jednego ze znanych sposobów pracuje się w wysokich temperaturach przy użyciu chlorku litu lub chlorku magnezu jako katalizatorów. Według drugiego znanego sposobu pracuje się w nieznacznie niższych temperaturach przy użyciu telluru lub związków telluru. W obu sposobach powstaje woda, która z chlorowodem tworzy kwas solny, w wyniku czego część chlorowodoru jest utracona. Korodujące właściwości kwasu solnego stwarzają konieczność stosowania specjalnych dodatkowych środków technicznych.

Ponadto chlorek allilu można wytwarzać znanymi sposobami z alkoholu allilowego lub z mrówczanu allilu przez reakcję z kwasem solnym lub chlorowodem w obecności stosunkowo dużych ilości chlorku cynku. Jednakże alkohol allilowy i mrówczan allilu nie wchodzi w rachubę jako surowce dla metody przemysłowej, ponieważ są one o wiele trudniej dostępne technicznie, niż chlorek allilu. Poza tym reakcja

2

przebiega stosunkowo wolno i daje stosunkowo małe wydajności chlorku allilu.

Obecnie wynaleziono sposób wytwarzania chloru allilu lub chlorku metallilu, polegający na tym, że octan allilu lub octan metallilu w obecności 0,01–10% wagowych katalizatora, składającego się z mieszaniny soli miedzi i kwasów Lewisa, poddaje się reakcji z chlorowodem w temperaturach 20°C–200°C, najkorzystniej powyżej 45°C.

Powstający równocześnie w tej reakcji kwas octowy także odzyskuje się prawie ilościowo. Stosowany w sposobie według wynalazku octan allilu wytwarza się znanym sposobem w prosty technicznie sposób z propylenu, tlenu i kwasu octowego przy użyciu katalizatorów palladowych w fazie gazowej. Użyty octan allilu lub octan metallilu przereagowuje praktycznie ilościowo na chlorek allilu lub chlorek metallilu.

Ilość mieszaniny katalizatorów winna wynosić 0,01–10% wagowych w przeliczeniu na użyty octan allilu lub octan metallilu; jednakże najkorzystniejsze jest użycie 0,1–0,5% wagowych mieszaniny katalizatorów. Można przy tym zmieniać dowolnie stosunek ilości soli miedzi do ilości kwasów Lewisa w mieszaninie w podanych powyżej granicach. W praktyce szczególnie korzystne okazały się takie mieszaniny katalizatorów, które składają się z równych ilości obu składników lub też takie, w których sól miedzi występuje w mniejszej ilości niż kwas Lewisa.

Jako kwasy Lewisa, które można stosować w sposobie według wynalazku, wymienić można na przykład chlorek żelazowy, chlorek glinowy, chlorek cynkowy, bromek glinowy, chlorek tytanowy, chlorek berylowy, chlorek cyrkonowy, chlorek antymonowy i chlorek bizmutawy. Szczególnie

korzystne spośród nich są chlorek żelazowy, chlorek glinowy i chlorek cynkowy. Korzystne jest używanie wszystkich tych związków w postaci bezwodnej.

Jako sole miedzi stosuje się w sposobie według wynalazku zarówno sole jednowartościowej miedzi, jak i sole dwuwartościowej miedzi lub mieszaniny soli miedzi jednowartościowej i dwuwartościowej. Odpowiednimi do tego celu solami miedzi są na przykład chlorki, bromki, siarczany i octany. Najczęściej w sposobie według wynalazku stosuje się chlorki miedzi. Do wytwarzania chlorku allilu lub chlorku metallilu sposobem według wynalazku korzystne jest stosowanie bezwodnych soli miedzi.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że działanie katalityczne mieszanin katalizatorów stosowanych według wynalazku nie jest sumą aktywności poszczególnych składników katalizatora. Tak więc, same sole miedzi mają tylko bardzo nieznaczne działanie katalityczne. Jakkolwiek kwasy Lewisa są znacznie bardziej aktywne katalitycznie, to jednak nie można stosować ich samych w sposobie przemysłowym, ponieważ w takim razie konieczne byłoby stosowanie znacznych ilości katalizatora. Ponadto kwasy Lewisa same wpływałyby znacznie na obniżenie wydajności chlorku allilu lub chlorku metallilu w wyniku zachodzenia reakcji ubocznych, na przykład powstawania eteru allilowego. Natomiast mieszaniny katalizatorów stosowane w sposobie według wynalazku wyróżniają się doskonałą aktywnością i selektywnością, co zapewnia praktyczne ilościowe zachodzenie reakcji.

W sposobie według wynalazku utrzymuje się temperaturę reakcji 20°C–200°C. Korzystne jest jednak prowadzenie reakcji w temperaturze powyżej 45°C, jeśli powstający chlorek allilu ma być natychmiast oddzielony z mieszaniny reakcyjnej.

Najkorzystniejsze jest prowadzenie reakcji w fazie ciekłej lub też w przeciwrządzie. Wiele składników katalizatora, w szczególności kwasy Lewisa, rozpuszcza się w octanie allilu. Natomiast sole miedzi są mniej rozpuszczalne w octanie allilu, z tego powodu występują one częściowo w postaci zawiesiny; jednak część soli miedzi rozpuszczona w octanie allilu wystarcza do osiągnięcia pełnej aktywności katalitycznej.

Sposób według wynalazku można także wykonywać w obojętnym rozpuszczalniku, na przykład w chlorowanym węglowodorze, takim jak sześciochloroetan lub pięciochloroetan lub czterochloroetan. Zaleca się przy tym wybór takiego rozpuszczalnika, którego temperatura wrzenia jest wyższa od temperatury wrzenia kwasu octowego. Jednak sposób według wynalazku może być także wykonywany w fazie gazowej. W tym wypadku przeprowadza się gazowe składniki reakcji ponad trwale rozmięszoną mieszaninę katalizatorów, która ewentualnie naniesiona jest na odpowiedni nośnik.

Odpowiednio wysuszony chlorowódor stosuje się w postaci gazowej. Wprowadza się go do roztworu lub do zawiesiny katalizatora w octanie allilu lub też prowadzi się go w przeciwrządzie do spływającego roztworu lub zawiesiny z mieszaniny katalizatorów i octanu allilu. Nieprzereagowany chlorowódor zwraca się i stosuje ponownie, dzięki czemu jest on wykorzystany prawie całkowicie.

Sposób według wynalazku najkorzystniej wykonuje się pod ciśnieniem atmosferycznym, jednak można go prowadzić także pod ciśnieniem podwyższonym lub zmniejszonym.

Celowe jest natychmiastowe usuwanie utworzonego chlorku allilu z mieszaniny reakcyjnej, co zapewnia pełne przereagowanie. Nie stwierdzono w warunkach reakcji prowadzonej według wynalazku przyłączania się chlorowodoru do chlorku allilu. Oddzielanie chlorku allilu odbywa się znanymi sposobami, takimi jak destylacja frakcyjna lub wykraplanie.

Śrośród różnych możliwości prowadzenia procesu dobre wyniki daje następujący sposób wytwarzania chlorku allilu sposobem periodycznym:

Suchy gazowy chlorowódor wprowadza się do znajdującego się w kolbie łatwowrzącego octanu allilu, (temperatura wrzenia około 103,5°C), w którym rozpuszczone lub zawieszone są składniki katalizatora. Powstały chlorek allilu (temperatura wrzenia około 45°C) oddestylowuje przy tym natychmiast, jeśli temperaturę nasadzonej chłodnicy zwrotnej utrzymuje się powyżej temperatury skraplania chlorku allilu, a poniżej temperatury wrzenia octanu allilu, na przykład jeśli wynosi ona 50°C. W miarę postępu reakcji zwiększa się ilość kwasu octowego (temperatura wrzenia około 118,5°C) w cieczy wyczerpanej. Ten kwas octowy może być ponownie użyty do wytwarzania octanu allilu.

Jak już wspomniano, sposób według wynalazku można także wykonywać sposobem ciągłym. W tym celu octan allilu z rozpuszczoną w nim lub zawieszoną mieszaniną katalizatorów spływa w przeciwrządzie do strumienia chlorowodoru; powstający przy tym chlorek allilu można z łatwością oddestylować. Kwas octowy odbiera się w dolnej części układu destylacyjnego, podczas gdy katalizator z pozostałym kwasem octowym można odebrać z cieczy wyczerpanej.

Związki allilowe użyte do reakcji lub wytworzone podczas reakcji nie wykazują skłonności do polimeryzacji w warunkach reakcji według wynalazku. W analogiczny sposób można wytworzyć chlorek metallilu (temperatura wrzenia około 72°C) z octanu metallilu (temperatura wrzenia około 124°C).

Zaletą sposobu według wynalazku polega na tym, że można wytwarzać chlorek allilu lub chlorek metallilu z prawie ilościową wydajnością z łatwo dostępnego na skalę przemysłową octanu allilu lub octanu metallilu przez poddanie go reakcji z chlorowodem; ponadto w sposobie według wynalazku nie powstają straty chlorowodoru oraz trudności z powodu korozji wywoływanej przez wodny kwas solny powstający w dotychczas znanych sposobach.

Przykład I. 100 g octanu allilu (1,0 mola) ogrzewa się do 80°C z mieszaniną 1 g chlorku żelazowego i 0,5 g chlorku miedzi. Do gorącej mieszaniny wprowadza się 0,4 mola gazowego chlorowodoru na godzinę. Po kilku minutach poprzez chłodnicę zwrotną ogrzaną do około 50°C oddestylowuje chlorek allilu, w ilości zależnej od szybkości wprowadzania chlorowodoru. Jest on następnie skraplany w chłodnicy Liebiga. Po około 2,5 godzinach wydajność chlorku allilu wynosi 75,4 g, czyli 0,985 mola, to jest 98,5% wydajności teoretycznej.

Przykład II. 100 g octanu allilu, to jest 1,0 mol, gotuje się razem z 0,5 g bezwodnego chlorku glinu i 0,5 g octanu miedzi pod chłodnicą zwrotną i jednocześnie wprowadza się 0,4 mola chlorowodoru na godzinę. Po krótkim czasie poprzez chłodnicę zwrotną ogrzaną do około 50°C oddestylowuje chlorek allilu. Po około 2,5 godzinach trwania reakcji wydajność chlorku allilu wynosi 75 g, czyli 0,98 mola, to jest 98,0% wydajności teoretycznej.

Przykład III. 100 g octanu allilu, to jest 1,0 mol, ogrzewa się do 80°C z mieszaniną 1 g bezwodnego chlorku cynkowego i 1 g chlorku miedzi. Do gorącej mieszaniny wprowadza się 0,4 mola gazowego chlorowodoru na godzinę. Po kilku minutach poprzez chłodnicę zwrotną ogrzaną do około 50°C oddestylowuje chlorek allilu, w ilości zależnej od szybkości wprowadzania chlorowodoru. Chlorek allilu jest następnie skraplany w chłodnicy Liebiga. Wydajność chlorku allilu wynosi 75,4 g, czyli 0,985 mola, to jest 98,5% wydajności teoretycznej.

Przykład IV. 100 g octanu allilu, to jest 1,0 mol, ogrzewa się do 90°C z 0,05 g bezwodnego chlorku cynkowego i 0,05 g chlorku miedzi. Do gorącego roztworu wprowadza się 0,1 mola gazowego chlorowodoru na godzinę. Po kilku minutach poprzez chłodnicę zwrotną ogrzaną do około 50°C oddestylowuje chlorek allilu, w ilości zależnej od szybkości wprowadzania chlorowodoru. Chlorek allilu jest następnie skraplany w chłodnicy Liebiga. Wydajność chlorku allilu wynosi 75,1 g, czyli 0,982 mola, to jest 98,2% wydajności teoretycznej.

Przykład V. 100 g octanu allilu, to jest 1,0 mol, ogrzewa się z mieszaniną 4,5 g bezwodnego chlorku żelazowego i 0,5 g chlorku miedzi do wrzenia pod chłodnicą zwrotną i jednocześnie wprowadza 0,4 mola chlorowodoru na godzinę. Po krótkim czasie poprzez chłodnicę zwrotną ogrzaną do temperatury około 50°C oddestylowuje chlorek allilu. Wydajność chlorku allilu wynosi 75,0 g, czyli 0,98 mola, to jest 98,0% wydajności teoretycznej.

Przykład VI. 100 g octanu allilu, to jest 1,0 mol, ogrzewa się do temperatury 80°C łącznie z mieszaniną 8,5 g bezwodnego chlorku cynkowego i 1,5 g chlorku miedzi. Do gorącej mieszaniny wprowadza się 0,4 mola gazowego chlorowodoru na godzinę. Po kilku minutach poprzez chłodnicę zwrotną ogrzaną do temperatury około 50°C oddestylowuje chlorek allilu, w ilości zależnej od szybkości wprowadzania chlorowodoru. Chlorek allilu jest następnie skraplany w chłodnicy Liebiga. Wydajność chlorku allilu wynosi 75 g, czyli 0,98 mola, to jest 98,0% wydajności teoretycznej.

Przykład porównawczy. Jeśli zgodnie z przykładem I poddać reakcji 100 g octanu allilu, to jest 1,0 mol, z 0,4 mola gazowego chlorowodoru na godzinę i użyć zamiast mieszaniny 1,0 g chlorku żelazowego i 0,5 g chlorku miedzi tylko 1,0 g chlorku żelazowego jako kataliza-

tora, to w porównaniu z ilością wprowadzonego chlorowodoru oddestyluje znacznie mniej chlorku allilu niż w przykładzie I. Po upływie czasu trwania reakcji wynoszącej około 2,5 godzin wydajność chlorku allilu wynosi tylko 24,0 g, to jest 31,4% wydajności teoretycznej. Jeśli doświadczenie prowadzi się dalej, to wydajność po 5 godzinach wzrasta do około 50% wydajności teoretycznej; jednak szybkość reakcji staje się coraz mniejsza, tak że przedłużenie doświadczenia ponad 5 godzin nie powoduje już znaczącego zwiększenia wydajności. Jednocześnie tworzą się znaczne ilości produktów ubocznych.

Jeśli w powyższym doświadczeniu prowadzonym poza tym w identycznych warunkach zastąpi się stosowany jako katalizator 1,0 g chlorku żelazowego przez 1,0 g chlorku cynkowego, to wydajność chlorku allilu po upływie czasu trwania reakcji wynoszącej około 2,5 godzin wyniesie 28,0 g, co odpowiada około 36,6% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania chlorku allilu lub chlorku metalilu, znamienny tym, że octan allilu lub octan metalilu poddaje się reakcji z chlorowodorem w temperaturze 20°C–200°C, korzystnie powyżej 45°C, w obecności 0,01–10% wagowych katalizatora składającego się z mieszaniny soli miedzi i kwasu Lewisa.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że reakcję octanu allilu lub octanu metalilu prowadzi się w obecności 0,1–5% wagowych katalizatora, składającego się z mieszaniny soli miedzi i kwasu Lewisa.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że reakcję octanu allilu lub octanu metalilu prowadzi się w obojętnym rozpuszczalniku.