

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

Zveřejněná podle §31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2018-596

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

C07C 17/04 (2006.01)

C07C 19/01 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **12.04.2017**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **13.04.2016**
(32) Číslo prioritní přihlášky: **PV 2016-214**
(32) Země priority: **CZ**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **05.12.2018**
(Věstník č. 49/2018)
(86) PCT číslo: **PCT/CZ2017/000024**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2017/177988**

- (71) Přihlašovatel:
Spolek pro chemickou a hutní výrobu, akciová společnost, Ústí nad Labem, CZ
- (72) Původce:
Zdeněk Ondruš, Vrbice, CZ
Pavel Kubíček, Děčín 6, CZ
- (74) Zástupce:
Rott, Růžička & Guttman Patentové, známkové a advokátní kanceláře, Ing. Ivana Jirotková, patentová zástupkyně, Vinohradská 37/938, 120 00 Praha 2

(54) Název přihlášky vynálezu:
Způsob výroby chlorovaného alkanu

- (57) Anotace:
Způsob výroby chlorovaného alkanu, při němž se alkenová nebo alkanová surovina uvádí do kontaktu s chlorem v chlorační zóně za vzniku reakční směsi obsahující chlorovaný alkan, který je charakterizovaný tím, že chlor dodávaný do chlorační zóny má obsah kyslíku nižší než asi 2000 ppmv, přičemž: chlorační zóna je uzavřena vůči atmosféře a/nebo chlorační zóna se provozuje za atmosférického tlaku nebo tlaku vyššího než atmosférického a/nebo chlorační zóna se provozuje v inertní atmosféře, a/nebo obsah rozpuštěného kyslíku v alkenové nebo alkanové surovině je nižší než 2000 ppm.

Způsob výroby chlorovaného alkanu

5 Předkládaný vynález se týká procesů výroby chlorovaných alkanů, které mají akceptovatelně nízkou hladinu kyslíkatých nečistot.

Halogenalkany nacházejí uplatnění v mnoha aplikacích. Halogenované uhlovodíky se například široce používají jako chladiva, nadouvadla a napěňovadla. Během druhé poloviny dvacátého století rostlo používání chlor-fluorovaných alkanů exponenciálně až do 80. let, kdy se objevily obavy týkající se jejich vlivu na životní prostředí, konkrétně týkající se ztenčování ozónové vrstvy.

15 Od té doby se místo chlorfluoralkanů používají fluorované uhlovodíky, jako jsou perfluorokarbony a hydrofluorokarbony, i když i ohledně použití této skupiny látek vznikly environmentální obavy a v EU i jinde byla přijata legislativa omezující jejich použití.

Objevují se nové skupiny halogenuhlovodíků s příznivým dopadem na životní prostředí, které jsou podrobovány výzkumu a v některých případech zahrnovány do četných aplikací, zejména jako chladiva v oblasti automobilového průmyslu a domácností. Příklady těchto sloučenin zahrnují hydrofluorolefiny (HFO), jako je 2-chlor-3,3,3-trifluorpropen (HCFO-1233xf), 1,3,3,3-tetrafluorpropen (HFO-1234ze), 3,3,3-trifluorpropen (HFO-1243zf) a 2,3,3,3-tetrafluorpropen (HFO-1234yf), 1,2,3,3,3-pentafluorpropen (HFO-1225ye), 1-chlor-3,3,3-trifluorpropen (HCFO-1233zd), 3,3,4,4,4-pentafluorbuten (HFO-1345zf), 1,1,1,4,4,4-hexafluorbuten (HFO-1336mzz), 3,3,4,4,5,5,5-heptafluorpenten (HFO-1447fz), 2,4,4,4-tetrafluorbut-1-en (HFO-1354mfy) a 25 1,1,1,4,4,5,5,5-oktafluorpenten (HFO-1438mzz).

I když tyto sloučeniny nejsou v relativním pohledu chemicky příliš složité, jejich syntéza v průmyslovém měřítku na požadované úrovni čistoty je náročná.

30 Pokusy eliminovat nebo zpomalovat tvorbu nežádoucích nečistot při výrobě HFO popisují některé dokumenty stavu techniky. Například dokumenty US2010/331583 a WO2013/119919 popisují potřebu čistoty v části fluorované suroviny (a postupy pro zlepšení čistoty). Dále, US8252964 popisuje používání molekulárních sít k odstraňování nečistot z HFO sloučenin. WO2013/184865 prosazuje používání dalších reakcí k oddělování nečistot, jež se od 35 požadovaných HFO sloučenin obtížně odstraňují. US2014/235903 řeší problém nečistot v reaktoru.

Chlorované vstupní materiály mají zvyšující se důležitost jako suroviny pro výrobu HFO sloučenin. Jedním faktorem, který může ovlivňovat tvorbu nežádoucích nečistot, je profil čistoty a nečistoty chlorovaných vstupních materiálů, protože ten má výrazný vliv na úspěšnost a 40 proveditelnost následných procesů (zejména kontinuálních procesů) přípravy požadovaných fluorovaných produktů - HFO. Přítomnost určitých nečistot způsobuje vedlejší reakce, čímž se snižuje výtěžek požadované sloučeniny. Nečistoty v chlorované surovině se také mohou v požadované HFO sloučenině přeměnit na fluorované nečistoty. Odstraňování těchto nečistot za 45 pomoci destilačních procesů je také náročné a/nebo neefektivní. Navíc přítomnost určitých nečistot zkracuje životnost katalyzátorů tím, že například působí jako katalyzátorové jedy.

V oboru je známo, že se v komerčně dostupných chlorovaných alkanech používaných jako suroviny vyskytují různé nečistoty, například chlorované alkany jiné než je požadovaná sloučenina, méně nachlorované sloučeniny (tj. sloučeniny obsahující méně atomů chloru než má požadovaná sloučenina), přechlorované sloučeniny (tj. sloučeniny obsahující více atomů chloru než má požadovaná sloučenina), isomery požadované sloučeniny a/nebo zbytky případně používaných katalyzátorů.

55 V současném stavu techniky byly navrženy konkrétní příklady takových látek a procesů určených

k minimalizaci jejich tvorby.

Například WO2013/086262 popisuje způsob přípravy 1,1,2,2,3-pentachlorpropanu z plynného methylacetyleny.

5

WO2013/055894 popisuje postup výroby tetrachlorpropenů, zejména 1,1,2,3-tetrachlorpropenu, a udává, že produkt získaný pomocí procesů popisovaných v tomto dokumentu má výhodně nízké hladiny nečistot, jež by mohly být problematické v následných procesech výroby fluorovaných uhlovodíků. Popis různých typů nečistot, které autoři WO2013/055894 považují za

10

problematické, je obsažen v odstavcích [0016] a [0017] uvedeného dokumentu.

US2012/157723 popisuje způsob přípravy chlorovaných alkanů za použití tříkrokového procesu.

15

Další způsoby, v nichž jsou procesy racionalizovány používáním surových meziproduktů v následných fázích, jsou popisovány v W02009/085862.

Nicméně dosavadní stav techniky obsahuje pouze omezený popis s ohledem na to, které z těchto nečistot jsou obzvláště problematické a které nečistoty lze tolerovat. Původci předkládaného vynálezu došli k pochopení, že jedna konkrétní třída nečistot je v následných procesech (například hydrofluoračních reakcích vedoucích k přípravě konečných požadovaných chlorfluorovaných nebo fluorovaných sloučenin) obzvláště problematická, a to kyslíkaté organické látky. Tyto látky mohou destabilizovat chlorované alkany používané jako suroviny při skladování a přepravě. Dále může mít jejich přítomnost v chlorovaných alkanech používaných jako suroviny za následek tvorbu velkého množství nečistot v následných procesech, které snižují

20

25

výtěžek požadované HFO sloučeniny.

Podle znalostí původců vynálezu nebyla tato třída nečistot dříve označována za problematickou, ani neexistují žádné popisy či postupy zaměřené na minimalizaci nebo eliminaci těchto nečistot během výroby chlorovaných alkanů.

30

S ohledem na tento poznatek, že přítomnost kyslíkatých nečistot v chlorovaných alkanech používaných jako suroviny může způsobit, že následné procesy budou neproveditelné nebo minimálně vysoce náročné, existuje poptávka po chlorovaných alkanech, jež budou obsahovat přijatelně nízké hladiny kyslíkatých nečistot, a po účinných a spolehlivých způsobech přípravy takových látek.

35

Původci prostřednictvím důkladného výzkumu zjistili, že chlór neočekávaně podporuje tvorbu kyslíkatých sloučenin, když chlorované alkeny nebo alkany reagují s chlórem za přítomnosti zdrojů kyslíku.

40

Podle prvního aspektu je tedy předmětem předkládaného vynálezu způsob výroby chlorovaného alkanu, při němž se alkenová nebo alkanová surovina uvede do kontaktu s chlórem v chlorační zóně za vzniku reakční směsi obsahující chlorovaný alkan, kde chlór dodávaný do chlorační zóny má obsah kyslíku méně než asi 2000 ppmv a kde je chlorační zóna uzavřená vůči atmosféře, a/nebo se chlorační zóna provozuje za atmosférického nebo vyššího než atmosférického tlaku a/nebo se chlorační zóna provozuje v inertní atmosféře a/nebo kde je obsah rozpuštěného kyslíku v alkenové surovině méně než 2000 ppm.

45

Jak je prokázáno doprovodnými příklady, původci zjistili, že tvorbu kyslíkatých organických nečistot při chloračních reakcích je možno minimalizovat používáním chloru s nízkým obsahem kyslíku.

50

Podle dalšího aspektu je tedy předmětem předkládaného vynálezu způsob snižování tvorby kyslíkatých chlorovaných sloučenin při výrobě chlorovaného alkanu, při němž se alkenová nebo alkanová surovina uvádí do kontaktu s chlórem v chlorační zóně za vzniku reakční směsi

55

obsahující chlorovaný alkan, vyznačující se tím, že chlór dodávaný do chlorační zóny má obsah kyslíku nižší než asi 2000 ppmv, přičemž:

- 5 chlorační zóna je uzavřená vůči atmosféře a/nebo
- chlorační zóna se provozuje za atmosférického tlaku nebo tlaku vyššího než atmosférického a/nebo
- chlorační zóna se provozuje v inertní atmosféře, a/nebo
- 10 obsah rozpuštěného kyslíku v alkenové surovině je nižší než 2000 ppm.

Ačkoliv existují komerční zdroje chloru s nízkým obsahem kyslíku, odborník si je vědom, že tyto zdroje chloru jsou výrazně dražší než běžně využívané zdroje plynného chloru (které typicky obsahují kyslík na úrovni asi 0,5 až 2,0 %), například zdroje pocházející ze zařízení využívajících chlor-alkalickou membránovou nebo diafragmovou elektrolýzu, a nevyužíval by je v průmyslovém měřítku bez odůvodnění.

US3932544 uvádí chloraci s regulovanou rychlostí přívodu chlóru tak, aby se zabránilo tvorbě těžkých podílů, a zmiňuje také čištění kyslíku. Dokument neobsahuje žádnou zmínku o odstraňování kyslíku ze samotného přiváděného chlóru.

KR100686200 popisuje způsob, při němž se kyslík odstraňuje z chlóru a tento chlór se používá např. při způsobech výroby chloroformu a tetrachlormethanu.

Pojem „kyslíkaté organické nečistoty“ nebo „kyslíkaté organické sloučeniny“, jak se používá zde, označuje sloučeniny obsahující atomy uhlíku, vodíku a kyslíku. Mezi příklady kyslíkatých organických sloučenin patří chlorované alkoholy, chlorované alkanoly, chlorované chloridy kyselin, chlorované karboxylové kyseliny, chlorované aldehydy, chlorované ketony, chlorované peroxidy.

Příklady C₃ kyslíkatých organických nečistot zahrnují propanol nebo propanoyl-sloučeniny, zatímco příklady C₂ kyslíkatých organických nečistot zahrnují ethanol nebo ethanoyl-sloučeniny. Příkladem C₁ kyslíkaté organické nečistoty je fosgen.

Tyto sloučeniny jsou obzvláště problematické, protože se obecně obtížně oddělují od chlorovaných alkanů za použití konvenčních postupů, jako je destilace. Další problémy, které souvisí s přítomností těchto látek, jsou popisovány v tomto dokumentu.

Reakční směs vytvořenou v chlorační zóně je možno z této zóny odebírat a volitelně může být podrobena dalším krokům zpracování, jež budou podrobně popsány níže.

V provedeních tohoto vynálezu je obsah kyslíkatých organických sloučenin v reakční směsi odebírané z chlorační zóny asi 2000 ppm nebo méně, asi 1000 ppm nebo méně, asi 500 ppm nebo méně, asi 200 ppm nebo méně, asi 150 ppm nebo méně, asi 100 ppm nebo méně, asi 50 ppm nebo méně, asi 20 ppm nebo méně nebo asi 10 ppm nebo méně nebo asi 5 ppm nebo méně.

Složení reakční směsi, umožňující stanovení obsahu kyslíkatých organických sloučenin, je možno určit ihned, jakmile to bude proveditelné, po odebrání reakční směsi z chlorační zóny. Například je možno odebrat vzorek reakční směsi v místě u výstupu chlorační zóny nebo mírně za ním ve směru postupu procesu.

Reakční směs je možno odebírat z chlorační zóny buď kontinuálně, nebo přerušovaně. Odborník si je vědom, že v provedeních, kde se reakční směs odebírá z chlorační zóny, je možno materiál odebírat v zásadě kontinuálně, pokud je chlorační zóna v provozním stavu, a pokud je účelem

vytvořit reakci v ustáleném stavu, jakmile reakční směs obsažená v zóně dosáhne požadovaného ustáleného stavu.

5 V provedeních předkládaného vynálezu je reakce, která se provádí v chlorační zóně, v kapalně fázi, tj. reakční směs v ní obsažená je převážně nebo zcela kapalná. Reakční směs je možno analyzovat pomocí libovolné metody, která je známá odborníkovi, například chromatografie.

10 Jak bylo uvedeno výše, chlor používaný ve způsobech podle předkládaného vynálezu má obsah kyslíku (O_2) asi 2000 ppmv nebo méně. Používání chloru, který obsahuje takové nízké hladiny kyslíku, výhodně snižuje tvorbu problematických kyslíkatých organických sloučenin, zejména kyslíkatých chlorovaných sloučenin. V provedeních vynálezu může chlor zaváděný do chlorační zóny obsahovat asi 1500 ppmv nebo méně, asi 1000 ppmv nebo méně, asi 500 ppmv nebo méně, asi 250 ppmv nebo méně, asi 150 ppmv nebo méně, asi 100 ppmv nebo méně, asi 50 ppmv nebo méně, asi 20 ppmv nebo méně nebo asi 10 ppmv nebo méně kyslíku.

15 V provedeních tohoto vynálezu je chlor dodáváný do chlorační zóny plynný.

20 Komerční zdroje chloru obsahujícího nízké hladiny kyslíku jsou dostupné. Nicméně zdroje chloru obsahujícího takové nízké hladiny kyslíku jsou nákladnější než konvenčně využívané zdroje chloru. Aby se minimalizovaly provozní náklady a také aby uživatel procesu měl větší kontrolu nad obsahem kyslíku ve vstupním chloru, se v provedeních tohoto vynálezu komerčně dostupný zdroj chloru, který má vyšší obsah kyslíku než chlor zaváděný do chlorační zóny, může nejprve zpracovat tak, aby se snížil jeho obsah kyslíku. Alternativně, pokud je to technicky proveditelné, se může vyrobit plynný chlor s nízkým obsahem kyslíku, například membránovou
25 nebo diafragmovou elektrolýzou kyseliny chlorovodíkové.

Čtenář zběhlý v oboru bude znát metody a zařízení pro snižování obsahu kyslíku ve zdrojích chloru. Například kyslík je možno odstraňovat ze zdroje chloru pomocí zkapalňovací jednotky, v níž se vstupní plynný chlor částečně zkapalní za použití kombinace vhodných teplot a tlaků. Zkapalněný chlor má nízký obsah kyslíku a jeho odpařením se může získat vstupní plynný chlor s nízkým obsahem kyslíku. I když jsou takové přístupy nákladné a skladování zkapalněného chloru je nebezpečné, ve světle zjištění důležitosti minimalizace obsahu kyslíku ve zdrojích chloru používaného k výrobě chlorovaných alkanů učiněného původci je břemeno minimalizace obsahu kyslíku ve zdroji chloru opodstatněné.

35 Chlor používaný jako vstupní materiál ve způsobech podle předkládaného vynálezu je výhodně vysoce čistý. V provedeních tohoto vynálezu má chlor zaváděný do chlorační zóny výhodně čistotu alespoň asi 95 % objemových, alespoň asi 97 % objemových, alespoň asi 99 % objemových, alespoň asi 99,5 % objemových, alespoň asi 99,8 % objemových nebo alespoň 99,9 % objemových.
40

Navíc nebo alternativně může chlor ve způsobech podle předkládaného vynálezu obsahovat vodu v množství asi 200 ppmv nebo méně, asi 100 ppmv nebo méně, asi 50 ppmv nebo méně, asi 20 ppmv nebo méně nebo asi 10 ppmv nebo méně.
45

Chlor se může zavádět do chlorační zóny v kapalně a/nebo plynné formě buď kontinuálně, nebo přerušovaně. Například může být chlorační zóna zásobována jedním nebo více přívody chloru.

50 Tam, kde je reakční směs v chlorační zóně kapalná, může se chlor zavádět do chlorační zóny jako plyn a v chlorační zóně se rozpustit.

V provedeních tohoto vynálezu se chlor zavádí do chlorační zóny pomocí směšovacích zařízení, jako jsou například trysky, porézní destičky, trubky, ejektory atd. Chlor se v provedeních tohoto vynálezu může zavádět přímo do kapalně reakční směsi. Navíc nebo alternativně se chlor může
55 zavádět do kapalných proudů jiných reakčních činidel před chlorační zónou.

Pomocí přídavného energického míchání se může zajišťovat dobré promíchání a/nebo rozpuštění chloru v kapalně reakční směsi. Jak odborníci v oboru uznají, je třeba přijmout kroky, které sníží vnikání kyslíku (nebo jeho zdrojů, jako je například vzduch) a/nebo vody do chloračního zařízení na minimum.

Alken používaný ve způsobech podle předkládaného vynálezu může být C₂₋₆ alken, například ethen (tj. C₂ alken), propen, buten, penten nebo hexen. Uvedený alken může nebo nemusí být halogenovaný, například chlorovaný, brómovaný a/nebo jodovaný. Dále může mít alken přímý řetězec nebo může být rozvětvený, cyklický a/nebo substituovaný. V uspořádáních, v nichž je alken chlorovaný, výhodně obsahuje 1, 2, 3, 4 nebo 5 atomů chloru.

Mezi příklady alkenových látek, které je možno použít při způsobech podle předkládaného vynálezu, patří ethen, chlorethen, chlorpropen, chlorbuten, vinylchlorid, propen, 2-chlorpropen, 3-chlorpropen, 2,3,3,3-tetrachlorpropen, 1,1-dichlorethen, trichlorethen, chlorfluorethen, 1,2-dichlorethen, 1,1-dichlor-difluorethen, 1-chlorpropen, 1-chlorbuten, 1,1,3-trichlorpropen, 1,1,2-trichlorpropen, 2,3,3-trichlorpropen, 1,1,4,4,4-pentachlorbuten, 3,3,3-trichlorpropen, 1,2,3-trichlorpropen, 1,3-dichlorpropen, 1,1-dichlorpropen, 1,1,2,3-tetrachlorpropen, 1,1,3,3-tetrachlorpropen, 1,1,2,3,3-pentachlorpropen, 1,1,3,3,3-pentachlorpropen a 1,1,2,3,3,3-hexachlorpropen a/nebo kterýkoli z dalších alkenů uvedených v dokumentu US5902914, jehož obsah je sem zahrnut formou odkazu.

Chlorované propeny, buteny, penteny nebo hexeny lze využít při způsobech podle předkládaného vynálezu k výrobě požadovaných C₃₋₆ chlorovaných sloučenin, které nacházejí využití při výrobě fluorovaných sloučenin, jež mají nízký potenciál globálního oteplování.

Alken nebo alkan používaný jako vstupní materiál ve způsobech podle předkládaného vynálezu má výhodně vysoký stupeň čistoty. V provedeních tohoto vynálezu má takový alken úroveň čistoty alespoň asi 95 %, alespoň asi 97 %, alespoň asi 99 % nebo alespoň asi 99,5 %.

Navíc nebo alternativně může tento alken nebo alkan obsahovat méně než asi 2 %, méně než asi 1 %, méně než asi 0,1 %, méně než asi 0,01 % nebo méně než 0,001 % hmotnostních alkenových a/nebo alkanových nečistot. Například když se jako chlorovaný alkenový vstupní materiál používá 1,1,3-trichlorpropen, výchozí 1,1,3-trichlorpropen může obsahovat méně než asi 2 %, méně než asi 1 %, méně než asi 0,1 %, méně než asi 0,01 % nebo méně než asi 0,001 % hmotnostních nečistot ve formě chlorovaných alkenů, jako je například 3,3,3-trichlorpropen a/nebo tetrachlorethylen, a/nebo nečistot ve formě chlorovaných alkanů, jako je 1,1,1,3-tetrachlorpropan.

Způsoby výroby vysoce čistého chlorovaného alkenů popisuje mezinárodní přihláška WO2016/058567, jejíž obsah je sem zahrnut formou odkazu. Produkty těchto způsobů mohou výhodně zahrnovat:

asi 95 % nebo více, asi 97 % nebo více, asi 99 % nebo více, asi 99,2 % nebo více, asi 99,5 % nebo více nebo asi 99,7 % nebo více chlorovaného alkenů,

méně než asi 1000 ppm, méně než asi 500 ppm, méně než asi 200 ppm nebo méně než asi 100 ppm nečistot ve formě chlorovaných C₅₋₆ alkanů,

méně než asi 1000 ppm, méně než asi 500 ppm, méně než asi 200 ppm nebo méně než asi 100 ppm nečistot ve formě chlorovaných alkenů (tj. chlorovaných alkenů jiných, než je vstupní materiál),

méně než asi 500 ppm, méně než asi 200 ppm, méně než asi 100 ppm, méně než asi 50 ppm, méně než asi 20 ppm, méně než asi 10 ppm nebo méně než asi 5 ppm kovu (například

železa),

méně než asi 1000 ppm, méně než asi 500 ppm, méně než asi 250 ppm nebo méně než asi 100 ppm kyslíkatých organických sloučenin a/nebo

5

méně než asi 500 ppm, asi 250 ppm nebo méně, asi 100 ppm nebo méně, asi 50 ppm nebo méně, asi 20 ppm nebo méně nebo asi 10 ppm nebo méně vody.

10 Aby nedošlo k pochybnostem, výše uvedené limity obsahu kovu zahrnují kov v elementární podobě (například kov ve formě částic) i v iontové podobě (například ve formě soli).

Alkenový materiál používaný jako vstupní materiál ve způsobech podle předkládaného vynálezu může být dodán v kompozici, která bude vykazovat výše uvedený profil nečistot.

15 Alkenový materiál používaný jako surovina ve způsobech podle předkládaného vynálezu může navíc obsahovat rozpuštěný kyslík v množství méně než asi 2000 ppm, asi 1000 ppm nebo méně, asi 500 ppm nebo méně, asi 200 ppm nebo méně, asi 150 ppm nebo méně, asi 100 ppm nebo méně, asi 50 ppm nebo méně, asi 20 ppm, asi 10 ppm nebo méně, asi 5 ppm nebo méně nebo asi 2 ppm nebo méně.

20

Chlorovaný alken používaný ve způsobech podle předkládaného vynálezu je možno dodávat do chlorační zóny pomocí libovolné techniky známé odborníkům v oboru. Jak odborníci v oboru uznají, je třeba přijmout kroky, které sníží vnikání kyslíku (nebo jeho zdrojů, jako je například vzduch) a/nebo vlhkosti do chloračního zařízení na minimum.

25

Zbýhlý čtenář bude obeznámen s technikami a zařízeními, jež umožňují získání chlorovaných alkanů ze vstupního alkenového materiálu pomocí chloračních reakcí. Tento dokument navíc uvádí další podpůrné informace. Pomocí takových procesů lze připravit širokou škálu chlorovaných alkanů. Příklady takových procesů uvádějí dokumenty WO2016/058568, 30 US2012/053374, US2014/235906 a WO2013/015068, jejichž obsah je sem zahrnut formou odkazu.

Tento vynález je rovněž použitelný pro chloraci chlorovaného alkanu za vzniku vyššího chlorovaného alkanu. Předpokládá se, že chlorace chlorovaného alkanového vstupního materiálu 35 probíhá prostřednictvím meziprojektu, který je poté chlorován *in situ* za vzniku vyššího chlorovaného alkanového produktu. Tento meziprojekt se zdá být náchylný k reakci s kyslíkem. Předpokládá se tedy, že chlór a regulované podmínky v reaktoru jsou důležité pro zajištění velmi nízkého obsahu kyslíku. Například vstupním chlorovaným alkanem je 1,1,1,3-tetrachlorpropan, který je chlorován pomocí chlóru v přítomnosti UV záření a/nebo katalyzátoru, např. soli kovu za 40 vzniku 1,1,1,2,3-pentachlorpropanu. Sůl kovu může být například iontová sloučenina kovu jako Lewisova kyselina přechodných nebo nepřechodných kovů.

Příkladné způsoby pro takovou chloraci chlorovaného alkanu na jiný chlorovaný alkan, prostřednictvím meziprojektu vzniklého *in situ*, například chlorovaného alkenu mohou být 45 popsány v dokumentech WO2017028826, WO2009085862, WO2014116562, WO2014164368. Zde používaný vstupní alkanový materiál je popsán například, v dokumentu WO2016058566.

V provedeních je možno použít radikálovou a/nebo iontovou chloraci. Jak odborníci v oboru uznají, iontová chlorace typicky vyžaduje použití určitého typu katalyzátoru (jako jsou například 50 iontové sloučeniny kovů jako Lewisovy kyseliny obsahující přechodné a nepřechodné kovy), který výhodně umožňuje, aby reakce probíhala při nižších teplotách při dosažení dobrého výtěžku a čistoty produktu. Radikálová chlorace typicky zahrnuje použití elektromagnetického záření (například aplikaci UV a/nebo viditelného světla) nebo tepla.

55 V provedeních tohoto vynálezu může být vyrobeným chlorovaným alkanem C₂₋₆ chloralkan,

například chlorethan, chlorpropan nebo chlorbutan, nebo C₃₋₆ chloralkan. Příklady chlorovaných alkanů, které je možno vyrobit pomocí způsobů podle předkládaného vynálezu, zahrnují 1,1,1,2,3-pentachlorpropan, 1,1,1,3,3-pentachlorpropan, 1,1,2,3-tetrachlorpropan, 1,1,2,2,3-pentachlorpropan, 1,1,1,2,2-pentachlorpropan, 1,1,1,2,4,4,4-heptachlorbutan, 1,1,1,2,3,3-hexachlorpropan, 1,1,1,2,3,3,3-heptachlorpropan, 1,1,1,2,2,3,3-heptachlorpropan a 1,1,1,2,2,3,3,3-oktachlorpropan.

V chlorační zóně je možno využít jakékoli podmínky, které povedou k chloraci vstupního alkenového nebo alkanového materiálu a vytvoření požadovaného chlorovaného alkanu. Nicméně v provedeních podle předkládaného vynálezu se provozní teplota v chlorační zóně může udržovat na relativně nízké úrovni, například asi 100 °C nebo méně, asi 90 °C nebo méně nebo asi 80 °C nebo méně. Provozní teplota chlorační zóny může být asi -30 °C až asi 75 °C, asi -20 °C až asi 40 °C, asi -10 °C až asi 30 °C nebo asi 0 °C až asi 20 °C. Bylo zjištěno, že používání takových teplot v chlorační zóně je nečekaně výhodné, protože vede k omezení tvorby izomerů požadovaného chlorovaného alkanu, a přesto poskytuje žádaný produkt selektivně ve vysokém výtěžku. Aby se zvýšila rychlost reakce při těchto teplotách, může se volitelně na podporu adice chloru používat světlo (viditelné a/nebo ultrafialové).

V provedeních tohoto vynálezu může být molární poměr surovin chlor : alken nebo chlór: alkan v rozsahu od asi 0,3 : 1,0 nebo asi 0,5 : 1,0 do asi 1,1 : 1,0 nebo asi 1,5 : 1,0. V konkrétních provedeních se může množství chloru dodávaného do chlorační zóny regulovat, aby se udržoval stechiometrický přebytek suroviny alkenu nebo alkanu. Například molární poměr chloru : alkenu nebo chlór : alkanu v reakční směsi v chlorační zóně může být <1 : 1, může být ≤ 0,95 : 1, může být ≤ 0,9 : 1, může být ≤ 0,85 : 1, může být ≤ 0,8 : 1, může být ≤ 0,5 : 1, nebo může být ≤ 0,3 : 1 nebo méně. Taková regulace obsahu chloru v reakční směsi usnadňuje kontrolovanější chlorační reakce v provedeních tohoto vynálezu (obzvláště těch, kde se chlorační zóna provozuje kontinuálně) a dokáže potlačovat nadměrnou tvorbu kyslíkatých chlorovaných vedlejších produktů.

Provozní teplotu v chlorační zóně je možno regulovat pomocí kterýchkoli prostředků regulace teploty známých odborníkům v oboru, jako jsou například topné / chladičí pláště, topné / chladičí smyčky buď uvnitř, nebo vně reaktoru, výměníky tepla apod. Navíc nebo alternativně je možno teplotu regulovat regulací teploty materiálu/materiálů přidávaných do reakční směsi, čímž se reguluje teplota reakční směsi. Reakční směs se udržuje v chlorační zóně určitou dobu a za podmínek dostatečných k dosažení požadované úrovně chlorace.

V provedeních tohoto vynálezu se chlorační zóna vystavuje světlu, například viditelnému světlu a/nebo ultrafialovému světlu. Vystavení reakční směsi světlu podporuje reakci, když se provádí při nízkých teplotách, což je výhodné tam, kde je žádoucí se používání vyšší teploty vyhnout.

V provedeních tohoto vynálezu může doba zdržení reakční směsi v chlorační zóně činit asi 30 až 300 minut, asi 40 až asi 120 minut nebo asi 60 až asi 90 minut.

Při způsobech podle předkládaného vynálezu se může používat libovolný typ reaktoru známý odborníkům v oboru. Konkrétní příklady reaktorů, které se mohou používat k zajištění chlorační zóny, jsou kolonové reaktory (například kolonové reaktory typu plyn-kapalina), trubkové reaktory (například trubkové reaktory pro plynnou fázi), probublávané kolonové reaktory, reaktory s pístovým tokem a promíchávané tankové reaktory, například kontinuálně promíchávané tankové reaktory.

Při způsobech podle vynálezu může být použito více chloračních zón. Ty mohou být uspořádány v řadě za sebou. V provedeních, ve kterých je několik chloračních zón, mohou být tyto zóny umístěny ve stejných nebo různých typech reaktoru. Chlorační zóny mohou být například tvořeny řadou několika kontinuálně promíchávaných tankových reaktorů.

Alternativně může být první chlorační zóna umístěna v prvním reaktoru libovolně vybraném z těch, které byly uvedeny v předchozím odstavci a druhá chlorační zóna může být umístěna ve druhém reaktoru, který je jiného typu než první reaktor, který je libovolně vybrán z těch, které byly uvedeny v předchozím odstavci. Prvním reaktorem může být například kontinuálně promíchávaný tankový reaktor a druhým reaktor s pístovým tokem.

V provedeních tohoto vynálezu je chlorační zóna uzavřena vůči atmosféře. Jinými slovy, během provozu chlorační zóny není propojena kapalinou s vnějším prostředím a je uspořádána tak, aby bránila vnikání kyslíku (například ve vzduchu) a/nebo vlhkosti.

Reaktory používané při způsobech podle předkládaného vynálezu mohou být rozděleny na různé zóny, z nichž každá má jiný způsob proudění a/nebo jiné provozní teploty/tlaky. Například chlorace se může provádět v reaktoru, který obsahuje několik reakčních zón. Tyto zóny se mohou provozovat při různých teplotách a/nebo tlacích.

Navíc nebo alternativně mohou být reaktory používané při způsobech podle předkládaného vynálezu vybaveny externími cirkulačními smyčkami. Externí cirkulační smyčky mohou být volitelně vybaveny chladicími a/nebo topnými prostředky.

Jak odborníci v oboru uznají, chlorační zóny se mohou udržovat při odlišných teplotách za použití chladicích / topných prvků, jako jsou chladicí trubky, chladicí pláště, chladicí spirály, výměníky tepla, topné ventilátory, topné pláště apod.

Čtenář zblhlý v oboru také uzná, že takové zařízení, obzvláště systémy provozované kontinuálně, budou obsahovat vedení (například trubky) k přepravě vstupních materiálů, reakční směsi a dalších materiálů. V provedeních tohoto vynálezu mohou být spoje mezi těmito vedeními a dalšími součástmi systému uspořádané tak, aby minimalizovaly vnikání vlhkosti a/nebo kyslíku, například používáním gumových objímek.

Navíc nebo alternativně, aby nedocházelo ke vnikání kyslíku a/nebo vlhkosti, je možno v provedeních tohoto vynálezu zařízení (včetně chlorační zóny) provozovat při atmosférickém tlaku nebo tlaku vyšším než atmosférickém.

Navíc nebo alternativně může být chlorační zóna provozována v inertní atmosféře. Jinými slovy, prostředí v rámci chlorační zóny, pokud je v provozu, je udržováno tak, aby došlo k minimalizaci nebo vyloučení přítomnosti vzduchu, a zvláště pak vlhkosti a/nebo kyslíku. Takové kontroly může být dosaženo proplachem a/nebo pokrytím chlorační zóny interním plynem, jako je dusík. V takových provedeních může tedy být obsah kyslíku v chlorační zóně, pokud je provozována v inertní atmosféře, nižší než 7000 ppm objemových, nižší než 5000 ppm objemových, nižší než 4000 ppm objemových, nižší než 3000 ppm objemových, nižší než 2000 ppm objemových, nižší než 1000 ppm objemových, nižší než 500 ppm objemových, nižší než 250 ppm objemových, nižší než 100 ppm objemových, nižší než 50 ppm objemových, nižší než 10 ppm objemových.

Jak bylo uvedeno výše, bylo zjištěno, že používání chloru, který má nízký obsah kyslíku, představuje účinný způsob minimalizace tvorby problematických kyslíkatých organických nečistot. Původci dále zjistili, že přítomnost takových nečistot, pokud se tvoří, lze dále minimalizovat používáním jednoho nebo více kroků hydrolýzy.

V rámci takových kroků je reakční směs odebíraná z chlorační zóny podrobena hydrolýze buď přímo (tj. bez provádění dalších kroků zpracování mezi odebráním z chlorační zóny a hydrolýzou) nebo nepřímo (tj. po jednom nebo více zpracovatelských krocích (například jednom nebo více krocích destilace a / nebo dalších krocích zpracování) prováděných po odebrání z chlorační zóny, ale před hydrolýzou).

V provedeních, v nichž je reakční směs (typicky směs obsahující vstupní alkenový nebo alkanový

materiál, produkt ve formě chlorovaného alkanu a nečistoty zahrnující kyslíkaté organické sloučeniny) podrobena kroku hydrolýzy, tento krok typicky zahrnuje uvedení reakční směsi do kontaktu s vodným médiem v hydrolýzní zóně. Jako příklady vodných médií, která je možno využít v kroku hydrolýzy, lze uvést vodu, páru a vodnou kyselinu.

5

Provedení kroku hydrolýzy je výhodné, protože se jím snižuje obsah kyslíkatých organických sloučenin přítomných v reakční směsi.

10

Jakmile byla reakční směs uvedena do kontaktu s vodným médiem, aby vytvořila směs v hydrolýzní zóně, je možno tuto směs podrobit jednomu nebo více krokům zpracování. Například je možno komponenty reakční směsi (například směs obsahující produkt chlorovaného alkanu a/nebo nezreagovaný vstupní alkenový nebo alkanový materiál) odebírat ze směsi vytvořené v hydrolýzní zóně, například pomocí destilace, výhodně za sníženého tlaku a/nebo nízké teploty. Takový krok je možno realizovat, když je směs přítomná v hydrolýzní zóně. Navíc nebo alternativně je možno směs nejprve odebírat z hydrolýzní zóny a podrobit ji extrakčnímu kroku mimo tuto zónu.

15

Navíc nebo alternativně je v provedeních tohoto vynálezu možné v hydrolýzní zóně vytvořit dvoufázovou směs. V takových provedeních se může provádět krok oddělení fází, při němž se organická fáze obsahující chlorovaný alkan oddělí od vodné odpadní fáze. Toho lze dosáhnout postupným odebíráním fází z hydrolýzní zóny. Alternativně je možno odebírat z hydrolýzní zóny dvoufázovou směs a podrobit ji kroku oddělení fází za účelem získání organické fáze mimo vodnou hydrolýzní zónu.

20

Bez ohledu na to, jak se směs obsahující produkt chlorovaného alkanu získá po provedení hydrolýzy, realizace kroku hydrolýzy sniží množství kyslíkatých organických nečistot přítomných v této směsi. Aby nedošlo k pochybnostem, tam, kde se uvádí „směs obsahující chlorovaný alkan“ v souvislosti s produktem získaným z hydrolýzní zóny, bude tato směs obsahovat alespoň asi 10 %, alespoň asi 20 %, alespoň asi 30 %, alespoň asi 40 %, alespoň asi 50 %, alespoň asi 60 %, alespoň asi 70 %, alespoň asi 70 %, alespoň asi 80 nebo alespoň 90 % chlorovaného alkanového produktu.

25

30

Organická fáze může být po volitelné filtraci podrobena destilaci, aby se získaly proudy obsahující vyčištěný chlorovaný alkanový produkt a/nebo nezreagovaný vstupní alken nebo alkan. Vstupní alken nebo alkan může být recyklován do chlorační zóny.

35

V provedeních tohoto vynálezu, v nichž se provádí krok hydrolýzy, může mít chlorovaný alkan získaný v takovémto kroku obsah kyslíkatých organických sloučenin asi 500 ppm nebo méně, asi 200 ppm nebo méně, asi 100 ppm nebo méně, asi 75 ppm nebo méně, asi 50 ppm nebo méně nebo asi 10 ppm nebo méně nebo asi 5 ppm nebo méně. Navíc nebo alternativně se provedením kroku hydrolýzy zredukuje obsah kyslíkatých organických sloučenin v reakční směsi alespoň o asi 1000 ppm, alespoň o asi 800 ppm, alespoň o asi 600 ppm, alespoň o asi 500 ppm, alespoň o asi 400 ppm, alespoň o asi 300 ppm, alespoň o asi 250 ppm, alespoň o asi 200 ppm, alespoň o asi 150 ppm, alespoň o asi 100 ppm, alespoň o asi 50 ppm, alespoň o asi 25 ppm, alespoň o asi 20 ppm nebo alespoň o asi 10 ppm.

40

45

Navíc nebo alternativně může být organická fáze podrobena přídatným krokům hydrolýzy, jak je nastíněno výše. Krok hydrolýzy se v případě potřeby může zopakovat, například jednou, dvakrát, třikrát nebo vícekrát.

50

V provedeních tohoto vynálezu může být vodná fáze podrobena jednomu nebo více zpracovatelským stupňům za účelem snížení obsahu organických nečistot, zejména obsahu chlorovaných organických nečistot. Příklady takových zpracovatelských stupňů, které se mohou provést, zahrnují destilaci a/nebo stripování s vodní párou, adsorpci například na aktivním uhlí a/nebo pryskyřicích pro iontovou výměnu, alkalické vysokoteplotní zpracování, biologické

55

aerobní zpracování nebo jejich kombinaci.

Reakční směs získaná z chlorační zóny může být podrobena jednomu nebo více krokům destilace (před případnými kroky hydrolýzy a/nebo po nich), výhodně prováděným při teplotě asi 100 °C nebo nižší, asi 90 °C nebo nižší nebo asi 80 °C nebo nižší.

Takové destilační kroky se mohou provádět ve vakuu. V případě, že se provádí vakuová destilace, podmínky vakua se mohou zvolit tak, aby se destilace mohla provádět při nízké teplotě a/nebo aby se usnadnilo odebrání chlorovaných alkanů s vyšší molekulární hmotností.

K provádění způsobů podle předkládaného vynálezu se může použít libovolné destilační zařízení známé odborníkům v oboru, například uspořádání s destilačním vařákem / kolonou. Nicméně se neočekávaně zjistilo, že je možno tvorbu produktů degradace chlorovaného alkanu minimalizovat, když se nepoužije destilační zařízení vyrobené z určitých materiálů.

To znamená, že v provedeních vynálezu, v nichž se využívá destilační zařízení, může být destilační zařízení prosto komponentů, které by se během použití destilačního zařízení dostaly do styku s procesními tekutinami (včetně kapaliny nebo destilátu) a obsahovaly asi 20 % nebo více, asi 10 % nebo více, asi 5 % nebo více, asi 2 % nebo více nebo asi 1 % nebo více železa.

V provedeních vynálezu, v nichž jsou produkty bohaté na chlorované alkany podrobeny kroku destilace, může být destilační zařízení nakonfigurováno tak, aby všechny komponenty, které by se během použití destilačního zařízení mohly dostat do styku s destilátem nebo procesní tekutinou, byly vyrobeny z fluoropolymerů, fluorochloropolymerů, skla, smaltu, grafitu impregnovaného fenolickou pryskyřicí, karbidu křemíku a/nebo grafitu impregnovaného fluoropolymerem.

Tam, kde se jako součást procesů podle předkládaného vynálezu provádí krok/kroky destilace, je možno proudy získané z takových kroků, které mají vysoké hladiny vstupního alkeny, recyklovat a zavádět do chlorační zóny.

Je také možné zařadit další kroky k minimalizaci tvorby kyslíkatých organických sloučenin. Například chlorační zóna, hydrolýzní zóna (pokud se používá) a/nebo destilační zařízení (pokud se používá) mohou být provozovány za podmínek sníženého obsahu kyslíku a/nebo vlhkosti, tj. tak, aby chlorační zóna, hydrolýzní zóna (pokud se používá) a/nebo destilační zařízení (pokud se používá) byly regulovány tak, že hladina kyslíku a/nebo vlhkosti bude snížena oproti okolní atmosféře. Toho lze dosáhnout například tak, že chlorační zóna, hydrolýzní zóna (pokud se používá) a/nebo destilační zařízení (pokud se používá) budou provozovány v inertní atmosféře, kterou lze vytvořit například proplachem a/nebo pokrytím inertním plynem. Tímto inertním plynem může být dusík.

Navíc nebo alternativně může být zařízení před a/nebo za chlorační zónou vzduchotěsné, aby bránilo vnikání kyslíku a/nebo vody, což by mohlo vést ke tvorbě kyslíkatých organických nečistot.

Procesy podle předkládaného vynálezu mohou probíhat kontinuálně nebo vsádkově.

Způsoby podle předkládaného vynálezu jsou obzvláště výhodné, protože umožňují produkci chlorovaných alkanů obsahujících přijatelně nízké hladiny kyslíkatých organických sloučenin za použití jednoduchých a nekomplikovaných postupů a zařízení, s nimiž bývá odborník v oboru obeznámen.

Jak je vidět ze zde uvedeného popisu, inovativní způsoby podle tohoto vynálezu lze provozovat jako integrovaný proces, volitelně v kombinaci s dalšími procesy.

- Jak bylo uvedeno výše, dosavadní stav techniky neuvádí ani neinformuje, že přítomnost kyslíkatých organických sloučenin v chlorovaných alkanech používaných jako suroviny je problematická. V dosavadním stavu techniky nejsou žádné informace ani popisy, které by se zaměřovaly na způsoby výroby chlorovaných alkanů, u nichž by se tvorba a přítomnost kyslíkatých organických sloučenin minimalizovala. Proto je způsob podle předkládaného vynálezu použitelný pro více typů chloračních reakcí, např. pro chlorace chlorovaných alkanů za vzniku vyšších chlorovaných alkanů. V alternativním aspektu předkládaného vynálezu je představován způsob výroby chlorovaného alkanu, při němž se alkenová nebo alkanová surovina uvede do kontaktu s chlorem v chlorační zóně za vzniku reakční směsi obsahující chlorovaný alkan, kde chlor dodávaný do chlorační zóny má obsah kyslíku méně než 2000 ppmv a kde chlor je plynný chlor, který může být připraven odpařováním kapalného chloru vyrobeného membránovou nebo diafragmovou elektrolýzou chloridu sodného, chloridu draselného a/nebo chlorovodíku.
- Vynález teď bude objasněn na následujících příkladech provedení. V těchto příkladech se používají následující zkratky:

- 113-TCPe = 1,1,3-Trichlorpropen
- 23-DCPC = 2,3-Dichlorpropanoylchlorid
- 1133-TeCPe = 1,1,3,3-Tetrachlorpropen
- 11133-PCPa = 1,1,1,3,3-Pentachlorpropan
- 11123-PCPa = 1,1,1,2,3-Pentachlorpropan
- 111233-HCPa = 1,1,1,2,3,3-Hexachlorpropan
- 111223-HCPa = 1,1,1,2,2,3-Hexachlorpropan

Příklad 1: CHLORACE ZA POMOCI OZÁŘENÍ VIDITELNÝM SVĚTLEM, POD DUSÍKEM

Chlorace

- Byl sestaven vsádkově pracující reaktor ve formě čtyřhrdlé skleněné baňky Simax™ vybavený míchadlem, teploměrem, zpětných chladičem, plnicím a výpustním hrdlem, hrdlem pro zavádění dusíku a chladicím pláštěm. Reaktor byl vybaven 400W vysokotlakou rtuťovou externí výbojkou s luminiscenční vrstvou typu RVLX400, která produkuje hlavně viditelné spektrum. Surovina sestávala z čistého 1,1,3-trichlorpropenu, který byl čerstvě predestilován těsně před experimentem a jeho kvalita byla analyzována pomocí GC a manipulovalo se s ním pod dusíkem. Vytvářela se malá množství plynného HCl, která se společně se stopami chloru chladila pomocí zpětného chladiče/kondenzátoru a potom byla absorbována v pračce plynu s hydroxidem sodným. Plynný chlor se odpařoval z kapalného chloru z tlakové láhve kvality 2,8 (dodavatel Linde Gas, 99,8 % obj.) a byl po dobu 70 minut zaváděn do kapalné reakční směsi pomocí ponorné trubice v množství odpovídajícím 80 % teoretického množství, vztaženo na trichlorpropenovou surovinu. Do reaktoru byl před reakcí v řízeném měřeném režimu zaveden ochranný dusíkový polštář a udržoval se během reakce, odběru vzorků a zpracování vodou. Teplota reakce se udržovala na 30 až 34 °C. Tlak byl atmosférický. Chlor se během reakce úplně spotřeboval. Vzorek reakční směsi se rozpustil v hmotnostním poměru 1:1 v inertním rozpouštědle (tetrachlormethan) se stabilizátorem na bázi fenolu a směs byla analyzována plynovou chromatografií (GC).

Hydrolyza

Potom byla přidána horká voda v množství 35 % hmotn., vztaženo na hmotnost reakční směsi, a výsledný kapalný systém byl míchán dalších 30 minut, přičemž teplota klesla z původních 44 na 34 °C. Po skončení míchání se obě kapalné vrstvy oddělily a byly odebrány vzorky z každé vrstvy. Vzorek reakční směsi (organická spodní vrstva) byl rozpuštěn v inertním rozpouštědle se stabilizátorem na bázi fenolu a analyzován GC a výsledky jsou uvedeny v tabulce 1 (bez rozpouštědla):

Tabulka 1

Příklad 1	Surovina (%)	Po chloraci (%)	Po hydrolýze (%)
113-TCPe	99,907	15,641	15,456
23-DCPC		0,0172	0,0063
1133-TeCPe	0,005	0,714	0,746
11123-PCPa	0,005	82,105	82,082
111233-HCPa		1,076	1,051
111223-HCPa		0,088	0,086

Jak je vidět, chlorace poskytla více než 82 % požadovaného produktu (1,1,1,2,3-pentachloropropanu). V důsledku chlorace se také vytvořilo 0,0172 % 2,3-dichlorpropanoylchloridu (23-DCPC), kyslíkaté organické nečistoty. Krokem hydrolýzy se obsah této nečistoty dále snížil na 0,0063 %.

Příklad 2: CHLORACE ZA POMOCI OZÁŘENÍ VIDITELNÝM SVĚTLEM, POD DUSÍKEM, S PŘIDANÝM KYSLÍKEM ZE VZDUCHU

Chlorace

Byl sestaven vsádkově pracující reaktor v podobě čtyřhrdlé skleněné baňky Simax™ vybavený míchadlem, teploměrem, zpětných chladičem, plnicím a výpustním hrdlem, hrdlem pro zavádění dusíku a chladicím pláštěm. Reaktor byl vybaven jako v příkladu 1 400W vysokotlakou rtuťovou externí výbojkou typu RVLX400, která produkuje hlavně viditelné spektrum. Surovina sestávala z čistého 1,1,3-trichlorpropenu, který byl čerstvě předestilován těsně před experimentem a jeho kvalita byla analyzována pomocí GC a manipulovalo se s ním pod dusíkem. Vytvářela se malá množství plynného HCl, která se společně se stopami chloru chladila pomocí zpětného chladiče/kondenzátoru a potom byla absorbována v pračce plynu s hydroxidem sodným.

Jako v příkladu 1 byl po dobu 72 minut zaváděn do kapalné reakční směsi plynný chlor z tlakové láhve kvality 2,8 (dodavatel Linde Gas) pomocí ponorné trubice v množství odpovídajícím 80 % teoretického množství, vztaženo na trichlorpropenovou surovinu.

Do stejné ponorné trubice jako plynný chlor byl také v řízeném měřeném režimu zaváděn stlačený vzduch – tj. chlor se smíchal se vzduchem předtím, než byl zaveden do reakční směsi pomocí ponorné trubice. Množství zaváděného vzduchu bylo nastaveno tak, aby bylo dosaženo 0,75 % obj. kyslíku v plynném chloru po smíchání. Do reaktoru byl před reakcí v řízeném

měřeném režimu zaveden ochranný dusíkový polštář a udržoval se během reakce, odběru vzorků a zpracování vodou. Teplota reakce se udržovala na 23 až 30 °C. Tlak byl atmosférický. Chlor se během reakce úplně spotřeboval. Vzorek reakční směsi byl rozpuštěn v inertním rozpouštědle (tetrachlormethan) se stabilizátorem na bázi fenolu a směs byla analyzována plynovou chromatografií.

Hydrolyza

Byla přidána horká voda (v množství 35 % hmotn., vztaženo na množství reakční směsi) a výsledný kapalný systém byl míchán dalších 30 minut, přičemž teplota klesla z původních 44 °C na 34 °C. Po skončení míchání se obě kapalně vrstvy oddělily a byly odebrány vzorky z každé vrstvy. Vzorek reakční směsi (organická spodní vrstva) byl rozpuštěn v inertním rozpouštědle se stabilizátorem na bázi fenolu a analyzován GC a výsledky jsou uvedeny v tabulce 2 (bez rozpouštědla).

Tabulka 2

Příklad 2	Surovina (%)	Po chloraci (%)	Po hydrolyze (%)
113-TCPe	99,91	13,21	12,39
23-DCPC		0,3635	0,0509
1133-TeCPe	0,01	0,67	0,69
11123-PCPa	0,00	84,32	85,29
111233-HCPa		1,17	1,18
111223-HCPa		0,10	0,10

Jak je zřejmé ze srovnání výsledků v tabulkách 1 a 2, množství kyslíkaté organické sloučeniny 2,3-dichlorpropanoylchloridu (23-DCPC) vzniklé během chlorace bylo podstatně vyšší, když se do chlorační zóny zaváděl chlor obsahující významná množství kyslíku.

Jako v případě jiných chloridů kyselin není 2,3-dichlorpropanoylchlorid stabilní za přítomnosti vlhkosti a může vytvářet příslušné kyseliny, které mohou vést k dalším problémům s korozí a kontaminací, jako je koroze reakčních nádob, spojovacího potrubí, spojů, destilačních jednotek a jednotek pro zpracování vodou. Takové kyseliny se také obtížně odstraňují destilací.

Příklad 3: CHLORACE ZA POMOCI UV ZÁŘENÍ, POD DUSÍKEM

Chlorace

Byl sestaven vsádkově pracující reaktor ve formě čtyřhrdlé skleněné baňky Simax™ vybavený míchadlem, teploměrem, zpětných chladičem, plnicím a výpustním hrdlem, hrdlem pro zavádění dusíku a chladičím pláštěm. Reaktor byl vybaven 125W vysokotlakou rtuťovou vnitřní výbojkou HPL 125 v ponorné trubici z křemenného skla. Surovina sestávala z čistého 1,1,3-trichlorpropenu, který byl čerstvě předestilován těsně před experimentem a jeho kvalita byla analyzována pomocí GC a manipulovalo se s ním pod dusíkem. Vytvářela se malá množství plynného HCl, která se společně se stopami chloru chladila pomocí zpětného chladiče / kondenzátoru a potom byla absorbována v pračce plynu s hydroxidem sodným. Plynný chlor se odpařoval z kapalného chloru z tlakové láhve kvality 2,8 (dodavatel Linde Gas, 99,8 % obj.) a

byl zaváděn po dobu 97 minut do kapalné reakční směsi pomocí ponorné trubice v množství odpovídajícím 80 % teoretického množství, vztaženo na trichlorpropenovou surovinu. Do reaktoru byl před reakcí v řízeném měřeném režimu zaveden ochranný dusíkový polštář a udržoval se během reakce, odběru vzorků a zpracování vodou. Teplota reakce se udržovala na 29 až 30 °C. Tlak byl atmosférický. Chlor se během reakce úplně spotřeboval. Vzorek reakční směsi byl rozpuštěn v hmotnostním poměru 1:1 v inertním rozpouštědle (tetrachlormethan) se stabilizátorem na bázi fenolu a směs byla analyzována plynovou chromatografií.

Hydrolýza

Potom byla přidána voda v množství 37 % hmotn., vztaženo na hmotnost reakční směsi, a výsledný kapalný systém byl míchán dalších 60 minut, přičemž teplota činila 23 °C. Po skončení míchání se obě kapalné vrstvy oddělily a byly odebrány vzorky z každé vrstvy. Vzorek reakční směsi (organická spodní vrstva) byl rozpuštěn v inertním rozpouštědle se stabilizátorem na bázi fenolu a analyzován GC a výsledky jsou uvedeny v tabulce 3 (bez rozpouštědla):

Tabulka 3

Příklad 3	Surovina (%)	Po chloraci (%)	Po hydrolýze (%)
113-TCPe	99,841	13,922	13,919
23-DCPC		0,0198	0,0081
1133-TeCPe	0,015	0,722	0,726
11123-PCPa	0,022	83,471	83,518
111233-HCPa		1,095	1,111
111223-HCPa		0,090	0,092

Jak je vidět, chlorace poskytla více než 83 % požadovaného produktu (1,1,1,2,3-pentachloropropanu). V důsledku chlorace se také vytvořilo 0,0198 % 2,3-dichlorpropanoylchloridu (23-DCPC), kyslíkaté organické nečistoty. Krokem hydrolýzy se obsah této nečistoty dále snížil na 0,0081 %.

Příklad 4: CHLORACE ZA POMOCI UV ZÁŘENÍ, POD DUSÍKEM, S PŘIDANÝM KYSLÍKEM ZE VZDUCHU

Chlorace

Byl sestaven vsádkově pracující reaktor v podobě čtyřhrdlé skleněné baňky Simax™ vybavený míchadlem, teploměrem, zpětných chladičem, plnicím a výpustním hrdlem, hrdlem pro zavádění dusíku a chladičím pláštěm. Reaktor byl vybaven 125W vysokotlakou rtuťovou vnitřní výbojkou HPL 125 v ponorné trubici z křemenného skla. Surovina sestávala z čistého 1,1,3-trichlorpropenu, který byl čerstvě predestilován těsně před experimentem a jeho kvalita byla analyzována pomocí GC a manipulovalo se s ním pod dusíkem. Vytvářela se malá množství plynného HCl, která se společně se stopami chloru chladila pomocí zpětného chladiče / kondenzátoru a potom byla absorbována v pračce plynu s hydroxidem sodným.

Jako v příkladu 1 byl plynný chlor z tlakové láhve kvality 2,8 (dodavatel Linde Gas) zaváděn po dobu 101 minut do kapalné reakční směsi pomocí ponorné trubice v množství odpovídajícím 80 % teoretického množství, vztaženo na trichlorpropenovou surovinu.

- 5 Do stejné trubice jako plynný chlor byl také v řízeném měřeném režimu zaváděn stlačený vzduch – tj. chlor se smíchal se vzduchem předtím, než byl zaveden do reakční směsi pomocí ponorné trubice. Množství zaváděného vzduchu bylo nastaveno tak, aby bylo dosaženo 0,79 % obj. kyslíku v plynném chloru po smíchání. Do reaktoru byl před reakcí v řízeném měřeném režimu zaveden ochranný dusíkový polštář a udržoval se během reakce, odběru vzorků a zpracování
- 10 vodou. Teplota reakce se udržovala na 29 až 31 °C. Tlak byl atmosférický. Chlor se během reakce úplně spotřeboval. Vzorek reakční směsi byl rozpuštěn v inertním rozpouštědle (tetrachlormethan) se stabilizátorem na bázi fenolu a směs byla analyzována plynovou chromatografií.

15 Hydrolýza

- Byla přidána voda (v množství 36 % hmotn., vztaženo na množství reakční směsi) a výsledný kapalný systém byl míchán dalších 60 minut, přičemž teplota byla 23 °C. Po skončení míchání se obě kapalné vrstvy oddělily a byly odebrány vzorky z každé vrstvy. Vzorek reakční směsi
- 20 (organická spodní vrstva) byl rozpuštěn v inertním rozpouštědle se stabilizátorem na bázi fenolu a analyzován GC a výsledky jsou uvedeny v tabulce 4 (bez rozpouštědla).

Tabulka 4

25

Příklad 4	Surovina (%)	Po chloraci (%)	Po hydrolýze (%)
113-TCPe	99,841	14,230	14,796
23-DCPC		0,1730	0,0505
1133-TeCPe	0,015	0,756	0,783
11123-PCPa	0,022	83,134	82,703
111233-HCPa		1,149	1,130
111223-HCPa		0,093	0,089

- Jak je zřejmé ze srovnání výsledků v tabulkách 3 a 4, množství kyslíkaté organické sloučeniny 2,3-dichlorpropanoylchloridu (23-DCPC) vzniklé během chlorace bylo podstatně vyšší, když se do chlorační zóny zaváděl chlor obsahující významná množství kyslíku.

30

Jako v případě jiných chloridů kyselin není 2,3-dichlorpropanoylchlorid stabilní za přítomnosti vlhkosti a může vytvářet příslušné kyseliny, jež mohou vést k dalším problémům s korozi a kontaminací, jako je koroze reakčních nádob, spojovacího potrubí, spojů, destilačních jednotek a jednotek pro zpracování vodou. Takové kyseliny se také obtížně odstraňují destilací.

35

Příklad 5: VLIV KYSLÍKU NA TVORBU 2,3-DICHLORPROPANOYL CHLORIDU PŘI CHLORACI 1,1,3-TRICHLORPROPENU ZA POUŽITÍ PLYNNÉHO CHLÓRU PŘIPRAVENÉHO ODPAROVÁNÍM CHLÓRU KAPALNÉHO

40

Byl sestaven vsádkově pracující reaktor v podobě čtyřhrdlé skleněné baňky Simax™ vybavený

míchadlem, teploměrem, zpětných chladičem, plnicím a výpustním hrdlem, hrdlem pro zavádění dusíku a chladicím pláštěm. Reakční směs byla vystavena dennímu světlu. Odplyny byly absorbovány pomocí absorpční kolony umístěné za kondenzátorem. Použitá surovina (996 g čistého 1,1,3-trichlorpropenu) byla promyta vodou a sušena bezprostředně před zahájením experimentu, její kvalita byla analyzována pomocí GC a manipulovalo se s ním pod dusíkem. Během reakce se vytvářela malá množství plynného HCl, která se společně se stopami chlóru chladila pomocí zpětného chladiče / kondenzátoru a potom byla absorbována v pračce plynu s hydroxidem sodným. Plynný chlór, který obsahoval 0,025 mol. % kyslíku byl odpařen z ocelové tlakové láhve obsahujících kapalný chlór a byl zaváděn po dobu 124-125 minut do kapalné reakční směsi pomocí ponorné trubice. Do reaktoru byl před reakcí v řízeném měřeném režimu zaveden ochranný dusíkový polštář a dále se udržoval během reakce a odběru vzorků. Teplota reakce se udržovala na 25 °C. Tlak byl atmosférický.

Vzorky reakční směsi byly odebírány v různých časech postupu reakce, byly rozpuštěny v inertním rozpouštědle (tetrachlormethanu) se stabilizátorem na bázi fenolu a výsledné směsi byly analyzovány pomocí GC. Výsledky (hodnoty GC bez rozpouštědla) jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5

Příklad 5	Surovina	Příklad 5.1	Příklad 5.2	Příklad 5.3	Příklad 5.4	Příklad 5.5
Chlór (mol % na surovinu 113-TCPe)	0,0	30,5	61,0	76,0	91,3	101,9
Kyslík (mol % na surovinu 113-TCPe)	0,00	0,008	0,015	0,019	0,023	0,025
Koncentrace O ₂ v plynné Cl ₂ surovině (mol %)		0,025	0,025	0,025	0,025	0,025
DCPC (mol/h na 1000g suroviny 113-TCPe)		0,12	0,10	0,10	0,10	0,10
výtěžek DCPC / O (%)		67,2	57,0	58,9	57,1	62,4
GC analýza (%)						
113-TCPe	98,540	63,026	33,268	20,150	8,474	1,217
23-DCPC	0,005	0,014	0,019	0,022	0,024	0,027
1133-TeCPe	0,441	0,897	1,023	0,926	0,660	0,224
11123-PCPa	0,429	35,238	64,405	77,181	88,513	95,218
111233-HCPa	0,001	0,218	0,681	1,068	1,677	2,527

Jak je vidět, chlorace vstupního alkenu v prostředí s nízkými hladinami kyslíku vedla ke tvorbě

přijatelně nízkého množství dichlorpropanoylchloridu.

5 Příklad 6: VLIV KYSLÍKU NA TVORBU 2,3-DICHLORPROPANOYL CHLORIDU PŘI
CHLORACI 1,1,3-TRICHLORPROPENU ZA POUŽITÍ CHLÓRU POCHÁZEJÍCÍHO Z
MEMBRÁNOVÉ ELEKTROLÝZY

10 Postup podle příkladu 5 byl opakován s použitím stejného zařízení, teploty a tlaku. Místo chlóru s
nízkým obsahem kyslíku byl použit plynný chlór s obsahem kyslíku asi 0,5 % obj. (což je typické
pro plynný chlór získávaný z procesů chlor-alkalické membránové elektrolýzy). V řízeném
měřeném režimu by do chlóru zaváděn vzduch – tj. chlór se smíchal se vzduchem předtím, než
byl zaveden do reakční směsi pomocí ponorné trubice. Množství zaváděného vzduchu bylo
nastaveno tak, aby bylo dosaženo 0,54 % mol. kyslíku v plynném chlóru. Byla zvolena cílová
15 hladina 0,54 % mol., což odpovídá obsahu kyslíku v suchém membránovém chlóru (před
kompresí). Množství 1,1,3-trichlorpropenové suroviny zpracované podle příkladu 5 bylo 1024 g.

Vzorky reakční směsi byly odebírány v různých časech postupu reakce, byly rozpuštěny v
inertním rozpouštědle (tetrachlormethanu) se stabilizátorem na bázi fenolu a výsledné směsi byly
20 analyzovány pomocí GC. Výsledky (hodnoty GC bez rozpouštědla) jsou uvedeny v tabulce 6.

Tabulka 6

Příklad 6	Surovina	Příklad 6.1	Příklad 6.2	Příklad 6.3	Příklad 6.4	Příklad 6.5
Chlór (mol % na surovinu 113-TCPe)	0,0	30,4	60,9	76,1	91,3	101,5
Kyslík (mol % na surovinu 113-TCPe)	0,00	0,17	0,34	0,42	0,50	0,56
Koncentrace O ₂ v plynné Cl ₂ surovině (mol %)		0,57	0,55	0,55	0,55	0,55
DCPC (mol/h na 1000g suroviny 113-TCPeE)		1,82	2,19	2,30	2,22	2,14
výtěžek DCPC / O (%)		48,0	59,5	62,2	60,9	58,9
GC analýza (%)						
113-TCPe	98,589	63,291	33,080	20,108	8,259	1,472
23-DCPC	0,006	0,163	0,342	0,421	0,469	0,488
1133-TeCPe	0,425	0,884	1,022	0,934	0,652	0,247
11123-PCPa	0,402	34,793	64,270	76,860	88,266	94,598
111233-HCPa	0,001	0,213	0,676	1,061	1,671	2,410

5 Jak je vidět, chlorace v přítomnosti zvýšeného obsahu kyslíku vedla ke tvorbě významně většího množství dichlorpropanoylchloridu. Při vyšším postupu reakce / konverzi výchozí látky se také zvyšuje množství organických kyslíkatých nečistot DCPC a také množství těžkých podílů 111233-HCPa and 111223-HCPa.

10 Příklad 7: OXIDACE 1,1,3-TRICHLORPROPENU – VLIV KYSLÍKU NA TVORBU 2,3-DICHLORPROPANOYLCHLORIDU

15 Příklad byl proveden za použití stejného množství kyslíku se stejným reakčním časem (který odpovídá chloraci za použití membránového chlóru) tak, jak je popsáno v příkladu 6 výše, ale bez zavádění chlóru do kapalně reakční směsi. Byla tedy provedena pouze oxidace 1,1,3-trichlorpropenové suroviny za použití stlačeného vzduchu. Množství 1,1,3-trichlorpropenové suroviny zpracované podle příkladu 5 bylo 1073 g.

20 Vzorky reakční směsi byly odebírány v různých časech postupu reakce, byly rozpuštěny v inertním rozpouštědle (tetrachlormethanu) se stabilizátorem na bázi fenolu a výsledné směsi byly analyzovány pomocí GC. Výsledky (hodnoty GC bez rozpouštědla) jsou uvedeny v tabulce 7.

Tabulka 7

Příklad 7	Surovina	Příklad 7.1	Příklad 7.2	Příklad 7.3	Příklad 7.4
Chlór (mol % na surovinu 113-TCPe)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Kyslík (mol % na surovinu 113-TCPe)	0,00	0,17	0,32	0,40	0,48
Koncentrace O ₂ v plynné surovině (mol %)		20,95	20,95	20,95	20,95
DCPC (mol/h na 1000g suroviny 113-TCPe)		0,67	0,78	0,80	0,83
výtěžek DCPC / O (%)		20,0	22,5	22,4	23,7
GC analýza (%)					
113-TCPe	98,562	98,424	98,320	98,321	98,230
23-DCPC	0,009	0,081	0,167	0,206	0,258
1133-TeCPe	0,439	0,434	0,440	0,435	0,445
11123-PCPa	0,414	0,415	0,426	0,419	0,435
111233-HCPa		0,002	0,002		

5 Jak je vidět, pokud dochází k oxidaci 1,1,3-trichlorpropenu v nepřítomnosti chlorace, tak je významně snížena tvorba dichlorpropanoylchloridu.

Příklad 8: OXIDACE 1,1,3-TRICHLORPROPENU – VLIV KYSLÍKU NA TVORBU 2,3-DICHLORPROPANOYLCHLORIDU

10

Příklad by proveden tak, jak je popsáno v příkladu 7 výše, tj. se stejným reakčním časem (který odpovídá chloraci za použití membránového chlóru) a stejným parciálním tlakem kyslíku použitým v plynné surovině v porovnání s chloraci podle příkladu 6 (kyslík ve vzduchu byl dále zředěn dusíkem tak, aby se získal stejný parciální tlak v plynné surovině jako v příkladu 6).

15 Byla tedy provedena pouze oxidace 1,1,3-trichlorpropenové suroviny za použití směsi kyslíku a dusíku. Množství 1,1,3-trichlorpropenové suroviny zpracované podle příkladu 5 bylo 807 g.

20

Vzorky reakční směsi byly odebírány v různých časech postupu reakce, byly rozpuštěny v inertním rozpouštědle (tetrachlormethanu) se stabilizátorem na bázi fenolu a výsledné směsi byly analyzovány pomocí GC. Výsledky (hodnoty GC bez rozpouštědla) jsou uvedeny v tabulce 8.

Tabulka 8

Příklad 8	Surovina	Příklad 8.1	Příklad 8.2	Příklad 8.3	Příklad 8.4	Příklad 8.5
Chlór (mol % na surovinu 113-TCPe)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Kyslík (mol % na surovinu 113-TCPe)	0,00	0,20	0,32	0,40	0,48	0,54
Koncentrace O ₂ v plynné surovině (mol		0,59	0,59	0,59	0,59	0,59
DCPC (mol/h na 1000g suroviny 113-TCPe)		0,44	0,43	0,46	0,50	0,49
výtěžek DCPC / O (%)		12,1	12,3	13,4	14,1	13,4
GC analýza (%)						
113-TCPe	98,490	98,404	98,361	98,296	98,261	98,314
23-DCPC	0,017	0,069	0,102	0,135	0,166	0,177
1133-TeCPe	0,436	0,440	0,444	0,447	0,449	0,442
11123-PCPa	0,424	0,459	0,443	0,443	0,445	0,424
111233-HCPa	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002

- 5 Jak je vidět, samotná oxidace bez přítomnosti chlorace za použití stejného parciálního tlaku kyslíku v plynné surovině v porovnání s příkladem 6 vede ke tvorbě mnohem nižších množství dichlorpropanoylchloridu. Neočekávaně bylo zjištěno, že chlór podporuje vyšší rychlost reakce mezi molekulou kyslíku a alkenovým organickým substrátem, tj. že dochází ke zvýšené tvorbě organických kyslíkatých nečistot. Proto je obsah kyslíku v chlóru jako plynné surovině pro chloraci organických molekul (substrátu) kritickým parametrem, neboť bylo zjištěno, že chlór je promotorem oxidační reakce a ve větším množství jsou tvořeny nežádoucí kyslíkaté vedlejší produkty.

15 **Příklad 9: OXIDACE 1,1,3-TRICHLORPROPENU – VLIV SAMOTNÉHO KYSLÍKU NA TVORBU 2,3-DICHLORPROPANOYLCHLORIDU**

- 20 Byl sestaven vsádkově pracující reaktor v podobě čtyřhrdlé skleněné baňky Simax™ vybavený míchadlem, teploměrem, zpětných chladičem, plnicím a výpustním hrdlem, hrdlem pro zavádění dusíku a chladičím pláštěm. Reakční směs byla vystavena dennímu světlu. Odplyny byly absorbovány pomocí absorpční kolony umístěné za kondenzátorem. Použitá surovina (805 g čistého 1,1,3-trichlorpropenu) byla promyta vodou, sušena bezprostředně před zahájením experimentu a její kvalita byla analyzována pomocí GC a manipulovalo se s ním pod dusíkem.

Plynná surovina (vzduch) byla zaváděna do reaktoru rychlostí 35,4 Ndm³/hodinu, celkově po dobu 6 hodin.

- 5 Do reaktoru byl před reakcí v řízeném měřeném režimu zaveden ochranný dusíkový polštář a udržoval se během reakce a odběru vzorků. Teplota reakce se udržovala na 30 °C. Tlak byl atmosférický.

- 10 Vzorky reakční směsi byly po zahájení reakce odebírány každé dvě hodiny, byly rozpuštěny v inertním rozpouštědle (tetrachlormethanu) se stabilizátorem na bázi fenolu. Výsledná směs byla analyzována pomocí GC. Výsledky (hodnoty GC bez rozpouštědla) jsou uvedeny v tabulce 9.

Tabulka 9

Příklad 9	Surovina	Příklad 9.1	Příklad 9.2	Příklad 9.3
Čas (hodiny)	0:00	2:00	4:00	6:00
Kyslík (mol % na surovinu 113-TCPe)	0,0	10,6	21,2	31,9
Chlór (mol % na surovinu 113-TCPe)	0,0	0,0	0,0	0,0
DCPC (mol/h na 1000g suroviny 113-TCPe)		1,01	1,69	1,97
výtěžek DCPC / O (%)		1,39	2,31	2,70
GC analýza (%)				
113-TCPe	99,787	99,031	97,943	96,734
23-DCPC	0,004	0,331	1,090	1,902
1133-TeCPe	0,001	0,001	0,001	0,001
11123-PCPa	0,000	0,007	0,018	0,019
111233-HCPa	0,000	0,000	0,000	0,000
111223-HCPa	0,000	0,000	0,000	0,000

- 15 Jak je vidět, při oxidaci výchozí látky v nepřítomnosti chlóru při teplotě 30 °C po dobu 6 hodin dochází ke tvorbě omezeného množství dichlorpropanoylchloridu.

Příklad 10: OXIDACE 1,1,3-TRICHLORPROPENU – VLIV PŘÍTOMNOSTI CHLÓRU V KYSLÍKU NA TVORBU 2,3-DICHLORPROPANOYLCHLORIDU

5 Příklad by proveden tak, jak je popsáno v příkladu 9 výše, se stejným reakčním časem, teplotou a stejným množstvím vzduchu. Do proudu pro přívod vzduchu bylo přidáno malé množství chlóru. Použitá surovina (805 g čistého 1,1,3-trichlorpropenu) byla promyta vodou a sušena bezprostředně před zahájením experimentu. Její kvalita byla analyzována pomocí GC a manipulovalo se s ním pod dusíkem. Plynná surovina (vzduch a chlór zaváděný při příslušných rychlostech 35,4 Ndm³/hodinu vzduchu a 6 g/hodinu chlóru) byla zaváděna do reaktoru celkově
10 po dobu 6 hodin.

Vzorky reakční směsi byly po zahájení reakce odebírány každé dvě hodiny, byly rozpuštěny v inertním rozpouštědle (tetrachlormethanu) se stabilizátorem na bázi fenolu. Výsledná směs byla analyzována pomocí GC. Výsledky (hodnoty GC bez rozpouštědla) jsou uvedeny v tabulce 10.

15

Tabulka 10

Příklad 10	Surovina	Příklad 10.1	Příklad 10.2	Příklad 10.3
Čas (hodiny)	0:00	2:00	4:00	6:00
Kyslík (mol % na surovinu 113-TCPe)	0,0	10,6	21,3	31,9
Chlór (mol % na surovinu 113-TCPe)	0,0	3,1	6,4	9,4
DCPC (mol/h na 1000g suroviny 113-TCPe)		27,08	26,14	27,91
výtěžek DCPC / O (%)		37,1	35,8	38,2
GC analýza (%)				
113-TCPe	99,808	86,873	74,304	62,690
23-DCPC	0,004	8,486	15,883	24,707
1133-TeCPe	0,001	0,239	0,469	0,657
11123-PCPa	0,005	2,799	5,540	7,818
111233-HCPa		0,004	0,010	0,018

20 Jak je vidět, při oxidačním procesu prováděném stejným způsobem jako v příkladu 9, vede přítomnost plynného chlóru a kyslíku ke 14-násobnému zvýšení výtěžku kyslíkaté organické sloučeniny dichlorpropanoylchloridu.

Zdá se tedy, neočekávaně, že chlór podporuje reakci mezi molekulou kyslíku a organickým substrátem, tj. že chlór podporuje rychlost oxidace substrátu a tím i rychlost tvorby organické kyslíkaté sloučeniny.

5

V souvislosti s tím bylo zjištěno, že je rozhodující zamezit použití kombinace kyslíku a chlóru v plynné surovině určené pro chloraci organické vstupní látky, neboť chlór se zdá být silným promotorem oxidačních reakcí a významně zvyšuje tvorbu nežádoucích kyslíkatých vedlejších produktů.

10

Příklad 11: OXIDACE 1,1,1,3-TETRACHLORPROPANU – VLIV PŘÍTOMNOSTI MALÉHO MNOŽSTVÍ KYSLÍKU V CHLÓRU NA TVORBU 2,3- DICHLORPROPANOYLCHLORIDU

15 Byl sestaven vsádkově pracující reaktor v podobě čtyřhrdlé skleněné baňky Simax™ vybavený míchadlem, zpětných chladičem, plnicím a výpustním hrdlem, hrdlem pro teploměr a pro zavádění dusíkového polštáře a chladicím pláštěm. Pro přívod UV byl reaktor dále vybaven 125W vysokotlakou rtuťovou výbojkou vloženou v trubici z křemenného skla. Odplyny byly absorbovány pomocí absorpční kolony umístěné za kondenzátorem. Použitá surovina sestávala z
20 čistého 1,1,1,3-tetrachlorpropanu v množství 1050 g (kvalita byla analyzována pomocí GC) a manipulovalo se s ním pod dusíkem. V průběhu reakce se vytvářel plynný HCl, který se společně se stopami chlóru chladil pomocí zpětného chladiče / kondenzátoru a potom byl absorbován v pračce plynu s hydroxidem sodným.

25 Plynná surovina sestávala pouze z plynu odpařeného z kapalného chlóru z tlakové láhve a tento plyn byl zaváděn do kapalně reakční směsi pomocí ponorné trubice.

Do reaktoru byl před zaváděním chlóru v řízeném měřeném režimu zaveden ochranný dusíkový polštář a udržoval se během reakce a odběru vzorků. Teplota reakce se udržovala na 25 °C. Tlak
30 byl atmosférický.

Vzorky reakční směsi byly odebírány přibližně ve 23 minutových intervalech (což odpovídá intervalu přidání 10% teoretického množství chlóru) a směs byla analyzována pomocí GC. Vzorek nebyl stabilizován, neboť byl při okolních podmínkách dostatečně stabilní. Výsledky jsou
35 uvedeny v tabulce 11.

Tabulka 11

Příklad 11	Surovina	Příklad 11.1	Příklad 11.2	Příklad 11.3	Příklad 11.4
Chlór (mol % na surovinu 1113-TeCPa)		10,0	20,0	30,0	39,9
Kyslík (mol % na surovinu 1113-TeCPa)		0,002	0,005	0,007	0,010
Koncentrace O ₂ v plynné Cl ₂ surovině (mol %)		0,025	0,025	0,025	0,025
výtěžek DCPC / O (%)		57,6	42,3	36,7	33,5
GC analýza (%)					
23-DCPC		0,003	0,004	0,005	0,006
1113-TeCPa	99,947	89,966	79,627	69,394	59,467
11133-PCPa	0,001	7,824	15,857	23,727	31,236
11123-PCPa	0,000	2,059	4,159	6,196	8,090
111333-HCPa		0,026	0,106	0,252	0,486
111233-HCPa		0,023	0,088	0,198	0,380
111223-HCPa		0,012	0,048	0,112	0,216

- 5 Jak je vidět, UV chlorace alkanu za použití chlóru s omezeným množstvím kyslíku při 25°C během 1:30 hodiny vede ke tvorbě omezeného množství (30 – 60 ppm) 2,3-dichlorpropanoylchloridu.
- 10 Příklad 12: OXIDACE 1,1,1,3-TETRACHLORPROPANU – VLIV PŘÍTOMNOSTI VYSOKÉHO MNOŽSTVÍ KYSLÍKU V CHLÓRU NA TVORBU 2,3-DICHLORPROPANOYLCHLORIDU
- 15 Příklad by proveden tak, jak je popsáno v příkladu 11, se stejným reakčním časem, teplotou a stejným množstvím tetrachlorpropanové suroviny, avšak chlór byl smíchán se vzduchem pro zvýšení obsahu kyslíku na přibližně 0,5 % obj. a tento proud plynné suroviny byl zaveden do reaktoru pomocí ponorné trubice.

Vzorky reakční směsi byly odebrány přibližně ve 23 minutových intervalech (což odpovídá

intervalu přidání 10% teoretického množství chlóru) a směs byla analyzována pomocí GC. Vzorek nebyl stabilizován, neboť byl při okolních podmínkách dostatečně stabilní. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 12.

5

Tabulka 12

Příklad 12	Surovina	Příklad 12.1	Příklad 12.2	Příklad 12.3	Příklad 12.4
Chlór (mol % na surovinu 1113-TeCPa)		9,5	20,0	29,7	40,0
Kyslík (mol % na surovinu 1113-TeCPa)		0,05	0,10	0,15	0,21
Koncentrace O ₂ v plynné Cl ₂ surovině (mol %)		0,51	0,52	0,52	0,52
výtěžek DCPC / O (%)		40,7	35,5	32,5	31,9
GC analýza (%)					
23-DCPC		0,035	0,063	0,084	0,109
1113-TeCPa	99,947	90,416	79,669	69,582	59,447
11133-PCPa	0,002	7,495	15,891	23,649	31,316
11123-PCPa	0,001	1,938	4,067	6,027	7,920
111333-HCPa		0,023	0,103	0,246	0,483
111233-HCPa		0,020	0,081	0,193	0,369
111223-HCPa		0,009	0,041	0,100	0,193

10 Jak je vidět, přítomnost zvýšeného množství kyslíku v chlóru během chlorace alkanu vede ke tvorbě mnohem většího množství oxidačního produktu, konkrétně 2,3-dichlorpropanoylchloridu.

Takové 0,5 % obj. kyslíku v chlóru se podobá obsahu kyslíku v suchém chlóru před jeho zkapařením, který opouští membránovou chlor-alkalickou výrobu.

15 Překvapivě může tedy kyslík v chlóru během chlorace nasycených alkanových molekul, zejména chlorovaných alkanů tvořit kyslíkaté organické sloučeniny, jako jsou propanoylchloridy.

Z toho důvodu je kombinace kyslíku a chlóru, tj. obsahu kyslíku v chlóru v plynné surovině pro

chloraci organické molekuly (substrátu) jak alkenů, tak i alkanů rozhodujícím parametrem, neboť chlór je dokonce i promotorem oxidační reakce a významně zvyšuje tvorbu kyslíkatých vedlejších produktů.

5

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby chlorovaného alkanu, při němž se alkenová nebo alkanová surovina uvádí do kontaktu s chlorem v chlorační zóně za vzniku reakční směsi obsahující chlorovaný alkan, **vyznačující se tím**, že chlór dodávaný do chlorační zóny má obsah kyslíku nižší než asi 2000 ppmv, přičemž:

15

chlorační zóna je uzavřená vůči atmosféře a/nebo

chlorační zóna se provozuje za atmosférického tlaku nebo tlaku vyššího než atmosférického a/nebo

20

chlorační zóna se provozuje v inertní atmosféře, a/nebo

obsah rozpuštěného kyslíku v alkenové nebo alkanové surovině je nižší než 2000 ppm.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že chlór je plynný chlór, přičemž plynný chlór je připraven odpařením z kapalného chloru, který je získán elektrolýzou, výhodně membránovou nebo diafragmovou elektrolýzou chloridu sodného, chloridu draselného a/nebo chlorovodíku.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že před zavedením do chlorační zóny se sníží obsah kyslíku v chloru.

4. Způsob podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že obsah kyslíku v chloru se sníží zkapalněním chloru.

5. Způsob podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že provozní teplota v chlorační zóně je asi -30 °C až asi 100 °C.

35

6. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že alken nebo alkan je chlorovaný alken nebo alkan.

7. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že chlorovaný alkan je C₃₋₆ chlorovaný alkan.

40

8. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že reakční směs odebíraná z chlorační zóny obsahuje kyslíkaté organické sloučeniny v množství asi 500 ppm nebo méně, asi 250 ppm nebo méně, asi 100 ppm nebo méně, asi 50 ppm nebo méně, asi 10 ppm nebo méně nebo asi 5 ppm nebo méně.

45

9. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 8, **vyznačující se tím**, že reakční směs se odebírá z chlorační zóny a podrobuje se kroku hydrolýzy.

10. Způsob podle nároku 9, **vyznačující se tím**, že krok hydrolýzy zahrnuje uvedení reakční směsi do kontaktu s vodným médiem v hydrolýzní zóně.

50

11. Způsob podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že vodným médiem je kyselina.

12. Způsob podle nároku 10 nebo 11, **vyznačující se tím**, že dále zahrnuje krok odebrání směsi

55

obsahující chlorovaný alkan z hydrolyzní zóny.

13. Způsob podle nároku 12, **vyznačující se tím**, že směs obsahující chlorovaný alkan obsahuje kyslíkaté organické sloučeniny v množstvích asi 500 ppm nebo méně, asi 250 ppm nebo méně, asi 100 ppm nebo méně, asi 50 ppm nebo méně, asi 10 ppm nebo méně nebo asi 5 ppm nebo méně.

14. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 13, **vyznačující se tím**, že reakční směs odebíraná z chlorační zóny se podrobuje jednomu nebo více krokům destilace.

15. Způsob podle nároku 14, **vyznačující se tím**, že alespoň jeden krok destilace se provádí před krokem hydrolyzy.

16. Způsob podle nároku 14 nebo 15, **vyznačující se tím**, že alespoň jeden krok destilace se provádí po kroku hydrolyzy.

17. Způsob podle kteréhokoli z nároků 14 nebo 16, **vyznačující se tím**, že jeden, některé nebo všechny kroky destilace jsou prováděny při teplotě asi 100 °C nebo nižší.

18. Způsob podle kteréhokoli z nároků 14 až 17, **vyznačující se tím**, že jeden, některé nebo všechny kroky destilace jsou prováděny při teplotě asi 80 °C nebo nižší.

19. Způsob podle kteréhokoli z nároků 9 až 18, **vyznačující se tím**, že zahrnuje proplach a/nebo pokrytí destilačního zařízení a/nebo hydrolyzní zóny inertním plynem.

20. Způsob podle kteréhokoli z nároků 1 až 19, **vyznačující se tím**, že zahrnuje proplach a/nebo pokrytí chlorační zóny inertním plynem.

21. Způsob podle nároků 19 nebo 20, **vyznačující se tím**, že inertním plynem je dusík.

22. Způsob snižování tvorby kyslíkatých chlorovaných sloučenin při výrobě chlorovaného alkanu, při němž se alkenová nebo alkanová surovina uvádí do kontaktu s chlórem v chlorační zóně za vzniku reakční směsi obsahující chlorovaný alkan, **vyznačující se tím**, že chlór dodávaný do chlorační zóny má obsah kyslíku nižší než asi 2000 ppmv, přičemž:

chlorační zóna je uzavřená vůči atmosféře a/nebo

chlorační zóna se provozuje za atmosférického tlaku nebo tlaku vyššího než atmosférického a/nebo

chlorační zóna se provozuje v inertní atmosféře, a/nebo

obsah rozpuštěného kyslíku v alkenové surovině je nižší než 2000 ppm.

23. Způsob snižování tvorby kyslíkatých chlorovaných sloučenin, při výrobě chlorovaného alkanu, při němž se alkenová nebo alkanová surovina uvádí do kontaktu s chlórem v chlorační zóně za vzniku reakční směsi obsahující chlorovaný alkan, přičemž:

chlorační zóna je uzavřená vůči atmosféře a/nebo

chlorační zóna se provozuje za atmosférického tlaku nebo tlaku vyššího než atmosférického a/nebo

chlorační zóna se provozuje v inertní atmosféře, a/nebo

5 obsah rozpuštěného kyslíku v alkenové surovině je nižší než 2000 ppm, přičemž je obsah kyslíku v chlorační zóně nižší než 7000 ppm obj., nižší než 5000 ppm obj., nižší než 4000 ppm obj., nižší než 3000 ppm obj., nižší než 2000 ppm obj., nižší než 1000 ppm obj., nižší než 500 ppm obj., nižší než 250 ppm obj., nižší než 100 ppm obj., nižší než 50 ppm obj., nižší než 10 ppm obj.