



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

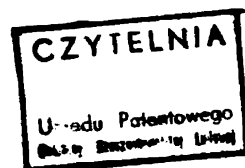
Zgłoszono: 20.10.77 (P. 201626)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 18.06.79

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1981

Int. Cl.² C07C 17/34
C07C 25/10



Twórcy wynalazku: Marek Cieślak, Katarzyna Kurowska, Wojciech Kulicki, Stanisław Malina, Janusz Świętosławski, Roman Hupert

Uprawniony z patentu: Zakład Doświadczalny „Chemipan” Instytutu Chemii Fizycznej i Instytutu Chemii Organicznej PAN, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania trójklorobenzenów

1

Wynalazek dotyczy wytwarzania trójklorobenzenów o wysokiej zawartości 1,2,4-trójklorobenzenu przez odchlorowodorowanie sześcioklorocykloheksanów za pomocą zasad.

Trójklorobenzeny na skalę przemysłową otrzymuje się przez chlorowanie benzenu lub przez odchlorowodorowanie sześcioklorocykloheksanów (HCH). Ten drugi sposób jest stosowany powszechnie wszędzie tam, gdzie produkuje się insektycyd lindan, będący γ -izomerem sześcioklorocykloheksanu. Izomerowi temu towarzyszą zawsze inne, nieaktywne biologicznie izomery sześcioklorocykloheksanu w łącznej ilości przewyższającej 8–10-krotnie ilość izomeru aktywnego, w związku z czym w wyniku wydzielenia lindanu powstaje około dziesięciokrotna ilość uciążliwego odpadu. Zagospodarowanie tego odpadu, przede wszystkim przez przetworzenie go na trójklorobenzeny, ma istotne znaczenie nie tylko dla ekonomiki procesu produkcji γ -sześcioklorocykloheksanu, ale także dla ochrony środowiska i rekultywacji terenu, ponieważ nieaktywne izomery są często, przy braku tanich metod przerobu, magazynowane na hałdach.

Odchlorowodorowanie nieaktywnych izomerów HCH można prowadzić metodą termiczną, metodą kontaktową lub metodą alkaliczną. Dwa pierwsze procesy przebiegają w fazie gazowej w wysokich temperaturach, przewyższających 300–350°C, w

2

warunkach bardzo trudnych pod względem korozyjnym, co stwarza poważne problemy aparaturowe. Poważną niedogodnością tych metod jest również stosunkowo niska (około 75%) zawartość

5 pożądanego izomeru 1,2,4- w produkcie i obecność produktów ubocznych krakingu, obejmujących praktycznie wszystkie chlorowe pochodne benzenu.

10 Wymienione wady są przyczyną stosowania na szerszą skalę metody alkalicznej, polegającej na traktowaniu nieaktywnych izomerów HCH w podwyższonej temperaturze roztworem wodorotlenku, najczęściej sodowego. Wadą tej z kolei metody jest niejednakowa, często znaczna odporność poszczególnych izomerów na działanie roztworu wodorotlenku, a w konsekwencji niecałkowite, mimo prowadzenia procesu przez wiele godzin, prze-
15 reagowanie HCH. W wyniku oddestylowania trójklorobenzenów z mieszaniny poreakcyjnej z parą wodną, co jest jedyną opłacalną metodą ich wydzielenia, znaczna część HCH przechodzi do produktu, ograniczając jego bezpośrednie stosowanie i utrudniając dalszy przerób. Zawartość izomeru 1,2,4- w trójklorobenzenie, mimo że wyższa niż w metodach omówionych poprzednio, nie przekracza 80%, co z kolei oznacza konieczność kłopotliwego i kosztownego oczyszczania go przez rektyfikację lub krystalizację.
20
25
30

Wyższe, rzędu 90% zawartości 1,2,4-tróchlorobenzenu w produkcie odchlorowodorowania można uzyskać, stosując w procesie odchlorowodorowania wodorotlenek wapniowy, który jest ponadto tańszy od wodorotlenków metali alkalicznych. Ze względu na słabszą zasadowość wodorotlenku wapniowego konieczne jest stosowanie do procesu znacznej ilości wody, co powoduje powstawanie dużej objętości ścieku. Wada ta dotyczy również, chociaż w mniejszym stopniu, procesu prowadzonego przy użyciu NaOH.

Wymienione przyczyny powodują, że pomimo istniejącego zapotrzebowania na tróchlorobenzen i istnienia dużych składowisk nieaktywnych izomerów HCH, przerób ich nie jest opłacalny i jest prowadzony tylko w ograniczonym zakresie.

Celem wynalazku jest zmodyfikowanie sposobu odchlorowodorowania sześcioclorocykloheksanów za pomocą wodorotlenków lub tlenków metali I lub II grupy układu okresowego tak, aby otrzymać produkt o wysokiej zawartości izomeru 1,2,4- zaś sam proces prowadzić przy normalnym ciśnieniu w temperaturze 90–100°C.

Stwierdzono, że cel ten uzyskuje się, jeżeli odchlorowodorowanie sześcioclorocykloheksanów za pomocą zasad w podwyższonej temperaturze prowadzi się w obecności soli lub zasady amoniowej o ogólnym wzorze $R_1R_2R_3R_4N^+X^-$ w którym R_1 , R_2 , R_3 i R_4 są jednakowe lub różne i oznaczają grupę alkilową, aralkilową, cykloalkilową lub polioksyalkilenową o ilości atomów węgla od 1 do 20, a X oznacza anion, bądź mieszaniny takich soli lub odpowiadających im amin.

Proces według wynalazku prowadzony wobec katalitycznych ilości wyżej wymienionych soli amoniowych ulega skróceniu, w porównaniu ze znanym procesem; przykładowo z kilkunastu godzin w przypadku użycia NaOH lub KOH do około jednej godziny oraz z kilkudziesięciu godzin do około 2–3 godzin w przypadku użycia CaO, przy czym uzyskiwane wydajności zwiększają się odpowiednio z około 80 do niemal 100% i z około 50 do ponad 90%. Surowy produkt wyodrębniony z mieszaniny poreakcyjnej zawiera 1,2,4-tróchlorobenzen w ilości stanowiącej około 80% w przypadku stosowania NaOH i około 90% przy CaO, natomiast zawartość nieprzereagowanego HCH wynosi poniżej 0,3%, co umożliwia wykorzystanie go do większości zastosowań bez dalszego oczyszczania.

Ilość stosowanego według wynalazku katalizatora nie przekracza 3% w stosunku do użytego sześcioclorocykloheksanu, korzystnie wynosi 0,1–2% co powoduje, że proces jest wysoce ekonomiczny.

Jako związki amoniowe o wzorze ogólnym $R_1R_2R_3R_4N^+X^-$, w którym R_1 , R_2 , R_3 , R_4 i X mają wyżej podane znaczenie można przykładowo wymienić następujące wodorotlenki, chlorki, siarczany takie, jak dwumetylodwustearioamoniowy, dwumetylodwustearioamoniowy, benzylooleilodwu/pięcioksyetyleno/amoniowy, metylooleilodwu/pięcioksyetyleno/amoniowy i trójmetylooleiloamoniowy.

Zgodnie z wynalazkiem stosować można odpowiadające tym solom aminy.

Dla uzyskania wysokiej wydajności nie jest wymagane stosowanie dużego nadmiaru zasady, ponieważ reakcja przebiega niemal do końca przy stechiometrycznym stosunku reagentów, to znaczy przy 3 molach NaOH lub KOH lub 1,5 mola CaO na mol sześcioclorocykloheksanu.

Dodatek katalizatora według wynalazku powoduje, że proces odchlorowodorowania można prowadzić w wysokich stężeniach reagentów, a w przypadku stosowania tlenku wapnia nie jest konieczna odrębna operacja rozpuszczenia go w celu przeprowadzenia w wodorotlenek wapnia. Mieszanina reakcyjna zachowuje doskonałą płynność nawet przy użyciu CaO w postaci 30% zawiesiny w wodzie.

W przypadku odchlorowodorowania za pomocą wodorotlenków metali alkalicznych, przebieg procesu jest tak gwałtowny, że może okazać się wskazane dozowanie jednego z reagentów lub katalizatora do układu. W przypadku tlenku wapnia proces można dogodnie prowadzić przez jednorazowe wprowadzanie reagentów, korzystnie kolejno: wody, katalizatora, HCH i CaO.

Możliwe jest również prowadzenie procesu w sposób ciągły, przy jednoczesnym doprowadzaniu do reaktora wszystkich reagentów i odprowadzaniu produktów.

Jako metoda wyodrębniania tróchlorobenzenów z mieszaniny po reakcji szczególnie korzystna jest destylacja z parą wodną, ponieważ można ją rozpocząć jeszcze przed zakończeniem reakcji, która przebiega również w czasie destylacji. Dzięki temu cały cykl, obejmujący reakcję, wydestylowanie produktu i oddzielenie zemulgowanej wody, korzystnie przez wirowanie, może trwać nie więcej niż cztery godziny.

Przykład I. W reaktorze z mieszałem umieszczono 145 g technicznej mieszaniny izomerów sześcioclorocykloheksanu z procesu wydzielania γ -HCH, zawierającej 92% sześcioclorocykloheksanów, 172 g wody, 50,5 g tlenku wapnia i 2,5 g chlorku dwumetylodwustearioamoniowego. Całość ogrzano do 90°C i utrzymywano w tych warunkach w ciągu 2 godzin. Następnie chłodnicę zwrotną reaktora zastąpiono nasadką do destylacji azeotropowej i oddestylowano w ciągu dwóch godzin z parą wodną, zawracając warstwę wodną do reaktora, 76,0 g produktu, zawierającego powyżej 98% tróchlorobenzenów, w tym 88% 1,2,4-tróchlorobenzenu.

Przykład II. W reaktorze z mieszałem umieszczono 145 g nieaktywnych izomerów HCH o zawartości 90% sześcioclorocykloheksanu, 140 g wody, 50,5 g tlenku wapnia i 2,5 g chlorku dwumetylodwustearioamoniowego. Całość ogrzewano do 90–95°C w ciągu 1 godziny, a następnie z mieszaniny wydestylowano z parą wodną 73 g produktu, zawierającego 85% 1,2,4-tróchlorobenzenu.

Przykład III. W reaktorze z mieszałem umieszczono 145 g nieaktywnych izomerów HCH o zawartości 92% sześcioclorocykloheksanu, 172 g

wody, 50,5 g tlenku wapnia i 2,5 g chlorku dwumetylodwustearyloamoniowego. Całość utrzymywano w temperaturze 100°C w ciągu 2 godzin, po czym z mieszaniny wydestylowano w ciągu 2 godzin z parą wodną 76,5 g produktu, zawierającego 86% 1,2,4-trójchlorobenzenu.

Przykład IV. W reaktorze umieszczono 158 g nieaktywnych izomerów HCH o zawartości 92% sześciochlorocykloheksanu, 144 g wody, 42 g CaO i 2,5 g chlorku dwumetylodwustearyloamoniowego. Całość ogrzano w ciągu godziny w temperaturze 90°C, po czym z mieszaniny wydestylowano w ciągu 3 godzin 83 g produktu, zawierającego 86% 1,2,4-trójchlorobenzenu.

Przykład V. W reaktorze umieszczono 145 g nieaktywnych izomerów HCH o zawartości 92% sześciochlorocykloheksanu, 60 g wody, 2,5 g chlorku dwumetylodwustearyloamoniowego oraz jednocześnie 45 g 40% roztworu NaOH. Po samorzutnym wzroście temperatury do 80°C, dodano porcjami 135 g roztworu NaOH, utrzymując w ciągu 2 godzin temperaturę 90°C. Z mieszaniny wydestylowano z parą wodną w ciągu 4 godzin 83 g produktu, zawierającego 96% trójchlorobenzenu i 81% 1,2,4-trójchlorobenzenu.

Przykład VI. W reaktorze umieszczono 145 g nieaktywnych izomerów HCH o zawartości 92% sześciochlorocykloheksanu, 172 g wody, 50,5 g tlenku wapnia i 2,5 g siarczanu dwumetylodwustearyloamoniowego. Całość utrzymywano w temperaturze 90°C w ciągu 2 godzin, po czym w ciągu 2 godzin wydestylowano z parą wodną 74 g produktu, zawierającego 87% 1,2,4-trójchlorobenzenu.

Przykład VII. W reaktorze umieszczono 145 g nieaktywnych izomerów HCH o zawartości 92% sześciochlorocykloheksanu, 160 g wody, 50,5 g tlenku wapnia i 3,5 g chlorku benzylooleilodwu/pięciooksyetyleno/amoniowego. Po mieszanii w ciągu 2 godzin w temperaturze 95°C zawartość reaktora poddano destylacji z parą wodną, uzyskując 70 g produktu, zawierającego 85% 1,2,4-trójchlorobenzenu.

Przykład VIII. W reaktorze umieszczono 145 g nieaktywnych izomerów HCH (92%), 170 g wody, 50,5 g tlenku wapnia i 2,7 g chlorku metylooleilodwu/pięciooksyetyleno/amoniowego. Po trzech godzinach ogrzewania w temperaturze 90°C oddestylowano w ciągu 2 godzin z parą wodną 74 g produktu, zawierającego 87% 1,2,4-trójchlorobenzenu.

Przykład IX. W reaktorze umieszczono 145 g nieaktywnych izomerów HCH (92%), 172 g wody, 50,5 g tlenku wapnia, oraz 3,4 g oleilodwu/pię-

ciooksyetyleno/aminy. Po mieszanii w ciągu 3 godzin w temperaturze 90°C, z mieszaniny wydestylowano z parą wodną w ciągu 6 godzin 60 g produktu, zawierającego 88% 1,2,4-trójchlorobenzenu.

Przykład X. W reaktorze umieszczono 145 g nieaktywnych izomerów HCH (92%), 172 g wody, 50,5 g tlenku wapnia oraz 1,5 g chlorku trójmetylooleiloamoniowego. Po 3 godzinach mieszanii w temperaturze 90°C, z mieszaniny wydestylowano z parą wodną w ciągu 2 godzin 72 g produktu, zawierającego 88% 1,2,4-trójchlorobenzenu.

Przykład XI. W reaktorze umieszczono 145,5 g nieaktywnych izomerów HCH (92%), 172 g wody, 50,5 g CaO oraz 3,7 g chlorku trójpolioksyetyleno/-benzyloamoniowego o 11 grupach oksyetylenowych. Po 3 godzinach mieszanii w temperaturze 90°C mieszaniny wydestylowano z parą wodną 68,5 g produktu, zawierającego 85% 1,2,4-trójchlorobenzenu.

Przykład XII. W reaktorze umieszczono 145,5 g nieaktywnych izomerów HCH (92%), 172 g wody, 50,5 g CaO oraz 1 g chlorku dwumetylodwustearyloamoniowego oraz 1 g chlorku trójmetylooleiloamoniowego. Po 3 godzinach mieszanii w temperaturze 90°C z mieszaniny wydestylowano z parą wodną w ciągu 2 godzin 71 g produktu, zawierającego 88% 1,2,4-trójchlorobenzenu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania trójchlorobenzenu przez odchlorowodorowanie sześciochlorocykloheksanów w podwyższonej temperaturze za pomocą roztworów wodorotlenków lub tlenków metali I lub II grupy układu okresowego, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w obecności soli lub zasady amoniowej o ogólnym wzorze $R_1R_2R_3R_4N^+X^-$, w którym R_1 , R_2 , R_3 i R_4 są jednakowe lub różne i oznaczają grupę alkilową, aralkilową, cykloalkilową lub polioksyalkilenową o ilości atomów węgla 1 do 20, a X oznacza anion, bądź mieszaninę takich związków amoniowych lub odpowiadających im amin.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że sól amoniową o wzorze $R_1R_2R_3R_4N^+X^-$, w którym R_1 , R_2 , R_3 i R_4 mają wyżej podane znaczenie, bądź mieszaninę takich soli lub odpowiadających im amin stosuje się w ilości do 3% molowych, korzystnie 0,1—2% molowych w stosunku do sześciochlorocykloheksanów.