



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

215315

(11)

(B1)

[51] Int. Cl.³

C 07 C 17/26

C 07 C 21/24

[22] Prihlášené 17 10 80

[21] (PV 7032-80)

[40] Zverejnené 29 05 81

[45] Vydané 31 05 84

[75]

Autor vynálezu

VESELÝ VÁCLAV prof. ing. DrSc., SCHWARZ FRANTIŠEK ing. CSc.,
MAŤAŠ MICHAL ing. DrSc., BRATISLAVA

[54] Spôsob prípravy alkylbenzylchloridov

Vynález sa týka prípravy alkylbenzylchloridov chlórmetyláciou alkylbenzénov majúcich 10 až 18 uhlíkových atómov v alkylovom reťazci v prítomnosti kvapalnej katalyzátorovej sústavy skladajúcej sa z chloridu zinočnatého a/alebo chloridu cínčitého a alifatickej kyseliny, s výhodou kyseliny octovej. Chlórmetylácia prebieha buď pôsobením formaldehydu a chlórrovodíka a/alebo pôsobením monochlórdimetyléteru. Koncentrácia vody v reakčnej zmesi sa udržiava na konštantnej úrovni a to viazaním buď chemickou cestou, s výhodou pridávaním anhydridu alebo organickej kyseliny adsorpčne. Chlórmetylačná reakcia prebieha pri teplote 40 °C až 140 °C a pri tlaku maximálne 2,0 MPa.

Prípravené alkylbenzylchloridy sú východiskovou surovinou pre výrobu kationaktívnych, prípadne neiónogénnych a aniónaktívnych tenzidov.

Tento vynález sa týka spôsobu prípravy alkylbenzylchloridov chlórmetyláciou alkylbenzénov majúcich 10 až 18 uhlíkových atómov v alkylom refazci chlórmetyláciou buď formaldehydom alebo látkami, ktoré uvoľňujú formaldehyd za reakčných podmienok a chlór vodíkom a/alebo monochlórdimetyléterom za prítomnosti katalyzátorov na báze komplexu zmesných a karboxylových kyselín. Koncentrácia vody v reakčnej zmesi sa udržiava na hodnote maximálne 10 % hmotnostných viazaním reakčnej vody chemickou cestou alebo adsorpčne.

Chlórmetylácia alkylbenzénov s krátkym alkylom refazcom je opísaná v patentovom spise USA č. 3 658 923. Ako katalyzátor je krytá kyselina chlór-sulfónová. Podľa japonského patentového spisu 74 11635 sa chlórmetylácie katalyzujú pomocou chloridu železitého. V japonskom patentovom spise 74 11701 sa ako chlórmetylačné katalyzátory uvádzajú AlCl_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 , SbCl_5 .

Patent NSR č. 1 082 893 kryje spôsob chlórmetylácie, pri ktorom sa koncentrácia chlór vodíka vo vodnej fáze reakčnej zmesi udržiava privádzaním plyného chlór vodíka do zmesi ochladenej najmenej na 30 °C na hodnote minimálne 30 %.

Alkylbenzylchloridy sa pripravujú chlórmetyláciou alkylbenzénov buď formaldehydom alebo látkami uvoľňujúcimi formaldehyd za reakčných podmienok, napríklad polymerizátom formaldehydu a chlór vodíkom a/alebo monochlórdimetyléterom. Reakcia je urýchľovaná kvapalnou katalyzátorovou sústavou pozostávajúcou z komplexu chloridu zinočnatého a/alebo chloridu cínititého s alifatickou monokarboxylovou kyselinou alebo ľubovoľnou zmesou alifatických monokarboxylových kyselín obsahujúcich jeden až štyri uhlíkové atómy v molekule.

Kvapalná katalyzátorová sústava sa pripravuje rozpustením bezvodého ZnCl_2 a/alebo SnCl_4 v alifatickej kyseline alebo v zmesi alifatických monokarboxylových kyselín pri teplote minimálne 30 °C, s výhodou pri 50 až 80 °C. Účinná katalyzátorová sústava sa získa, keď hmotnostný pomer bezvodého ZnCl_2 a/alebo SnCl_4 k alifatickej kyseline sa pohybuje v rozmedzí 18 až 60 dielov ZnCl_2 a/alebo SnCl_4 na 100 dielov alifatickej kyseliny.

Spôsobom podľa tohoto vynálezu možno chlórmetylovať alkylbenzény pripravené alkyláciou benzénu chlóralkánmi, nerozvetvenými 1-alkénmi, n-alkénmi s dvojitou väzbou nachádzajúcou sa štatisticky rozdelenou po dĺžke uhlíkového reťazca, alkénmi získanými oligomerizáciou propénu, buténov, penténov, hexénov a hepténov, kodimerizáciou propénu, buténov, penténov, hexénov s hepténmi, okténmi a nonénmi, decénmi a undecénmi. Alkylbenzény sa môžu pripraviť tiež alkyláciou benzénu chemickými jedincami alebo ľubovoľnou zmesou uvedených alkylačných činidiel obsahujúcich 10 až 18 uhlíkových atómov v molekule.

Počas chlórmetylácie alkylbenzénov formaldehydom a chlór vodíkom vzniká reakčná voda. V súlade s týmto vynálezom bolo zistené, že obsah vody v reakčnej zmesi je výhodné udržiavať na hodnote maximálne 10 % hmotnostných s výhodou na hodnote maximálne 2,5 % hmotnostných. Obsah vody v reakčnej zmesi sa môže regulovať jej chemickým viazaním pomocou anhydridu, s výhodou pomocou anhydridu kyseliny používanej pre prípravu katalyzátorovej sústavy.

Prebytok reakčnej vody je možné viazať chemicky tiež pomocou kyslíčnika fosforečného. Obsah vody v chlórmetylačnej zmesi je možné upravovať adsorpčným viazaním vody pomocou zeolitických molekulových sít a alebo pomocou amorfných bezvodých aluminosilikátov.

Obsah vody v reakčnej zmesi možno regulovať kombináciou látok viažúcich vodu chemicky, kombináciou látok viažúcich vodu adsorpčne a kombináciou látok viažúcich vodu chemicky a adsorpčne.

Alkylbenzény sa môžu chlórmetylovať pri 40 °C až 140 °C, s výhodou pri 50 °C až 80 °C za atmosférického tlaku alebo za pretlaku maximálne 2,0 MPa. Chlórmetylácia alkylbenzénov sa môže diať buď formaldehydom alebo látkou uvoľňujúcou formaldehyd v reakčných podmienkach a chlór vodíkom buď monochlórdimetyléterom alebo ľubovoľnou zmesou chlórmetylačných činidiel. V prípade chlórmetylácie alkylbenzénov paraformaldehydom a chlór vodíkom je výhodné pracovať s týmito hmotnostnými dielmi komponentov reakčnej zmesi: 100 hmotnostných dielov alkylbenzénu, minimálne 100 hmotnostných dielov kvapalnej katalyzátorovej sústavy, 15 až 40, s výhodou 25 hmotnostných dielov paraformaldehydu, 100 až 200, s výhodou 130 až 170 hmotnostných dielov chlór vodíka. Chlór vodík sa do reakčnej zmesi privádza postupne počas celej reakčnej doby.

V prípade, že sa získajú alkylbenzény chlórmetylované na obsah chlóru 5 % hmotnostných a nižšie, je výhodné vracieť túto zmes na chlórmetyláciu za použitia čerstvej katalyzátorovej sústavy.

Kvapalná katalyzátorová sústava sa po oddelení reaktantov môže vracieť v celom množstve alebo čiastočne späť do reaktora chlórmetylácie.

Počas chlórmetylácie monochlórdimetyléterom sa experimentálne zistili tieto najvhodnejšie hmotnostné pomery reakčných komponentov: 100 hmotnostných dielov alkylbenzénov, 100 až 250, s výhodou 175 až 230 hmotnostných dielov kvapalnej katalyzátorovej sústavy, 40 až 100, s výhodou 60 až 80 hmotnostných dielov monochlórdimetyléteru.

Výhodou spôsobu prípravy alkylbenzylchloridov podľa tohoto vynálezu je, že sa dosiahnu vysoké výťažky cieľových produktov aj pri chlórmetylácii máloreaktívnych alkylbenzénov. Pri chlórmetylácii alkylbenzénov s paraformaldehydom a chlór vodíkom sa pri molovom pomere ZnCl_2 ku kyseline octovej a k alkylbenzénom 0,7 : 6 : 1 dosahuje konverzia alkylbenzénov

58 % hmotnostných pri selektivite na alkylbenzylchloridy 94 % hmotnostných. Pri chlórmetylácii s monochlórdimetyléterom sa pri molovom pomere chloridu zinočnatého ku kyseline octovej a k alkylbenzénom 0,8 : 8 : 1 dosahuje konverzia alkylbenzénov 50 % hmotnostných pri selektivite počítanej na alkylbenzylchloridy minimálne 90 % hmotnostných.

Ďalšou výhodou spôsobu prípravy alkylbenzylchloridov podľa tohoto vynálezu je možnosť vracania už použitej kvapalnej katalyzátorovej sústavy späť do reakcie. Kvapalná katalyzátorová sústava sa po skončení chlórmetylácie oddelí z reakčnej zmesi napríklad sedimentáciou a reakčná zmes sa podrobí frakcionácii. Nezareagované alkylbenzény obsahujúce maximálne 5 % hmotnostných chlóru sa zachytávajú ako samostatná frakcia a vracajú sa naspäť na chlórmetyláciu.

Alkylbenzylchloridy majúce 10 až 18 uhlíkových atómov v alkylovom reťazci sa hodia na príklad pre výrobu neiónogénnych a kationaktívnych tensidov.

Pre ilustráciu uvádzame príklady, ktoré však neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Do reaktora opatreného miešadlom sa predloží 125 hmotnostných dielov zmesi alkylbenzénov vriacich v rozmedzí 130 °C až 160 °C pri 266 Pa a 30 hmotnostných dielov paraformaldehydu. Zmes sa zahreje na teplotu 65 °C a do nej sa pridá 233 hmotnostných dielov kvapalnej katalyzátorovej sústavy obsahujúcej 50 hmotnostných dielov chloridu zinočnatého v kyseline octovej o minimálnej koncentrácii 95 % hmotnostných. Zmes sa intenzívne mieša a postupne sa počas reakčnej doby pridá celkom 180 hmotnostných dielov chlórvoďdika a 40 hmotnostných dielov acetanhydridu. Po 6 hodinách reakcie pri atmosférickom tlaku sa po oddelení kvapalnej katalyzátorovej sústavy získa 114,5 hmotnostných dielov alkylbenzylchloridov s celkovým obsahom chlóru 9,4 % hmotnostného.

Príklad 2

Do reaktora opatreného miešadlom sa načerpá

100 hmotnostných dielov alkylbenzénov vriacich v rozmedzí 110 °C až 125 °C pri 266 Pa. Po uvedení miešadla do chodu sa do alkylbenzénov pridá 270 hmotnostných dielov kvapalnej katalyzátorovej sústavy obsahujúcej 35 hmotnostných dielov chloridu zinočnatého, 5 hmotnostných dielov chloridu cíničitého v bezvodnej kyseline octovej. Pri teplote 70 °C sa do reaktora začne čerpať 184 hmotnostných dielov monochlórdimetyléteru počas 5 hodín. Zmes sa nechá doreagovať za intenzívneho miešania 1 hodinu. Po oddelení kvapalnej katalyzátorovej sústavy sa získa 79,3 hmotnostných dielov alkylbenzylchloridov s celkovým obsahom chlóru 6,9 % hmotnostného.

Príklad 3

Do reaktora opatreného miešadlom sa načerpá 36 hmotnostných dielov čiastočne chlórmetylovaných alkylbenzénov pripravených spôsobom uvedeným v príklade 2, ale obsahujúcich len 3 % hmotnostné chlóru. Potom sa za intenzívneho miešania nadávkuje do reaktora 91,0 hmotnostných dielov kvapalnej katalyzátorovej sústavy uvedenej v príklade 2. Obsah reaktora sa zahreje na 70 °C a za miešania sa počas 5 hodín pridáva 130 hmotnostných dielov monochlórdimetyléteru. Zmes sa nechá za miešania doreagovať ešte 1 hodinu. Po oddelení kvapalnej katalyzátorovej sústavy sa získa 28,6 hmotnostných dielov alkylbenzylchloridov s celkovým obsahom chlóru 8,6 % hmotnostného.

Príklad 4

Do reaktora opatreného miešadlom sa nadávkuje 108 hmotnostných dielov alkylbenzénov špecifikovaných v príklade 2 a potom sa za miešania načerpá kvapalná katalyzátorová sústava získaná oddelením z reakčnej zmesi opísanej v príklade 2. Obsah reaktora sa ohreje na 70 °C a potom sa postupne pridáva 230 hmotnostných dielov monochlórdimetyléteru a 20 hmotnostných dielov acetanhydridu. Zmes sa nechá reagovať 6 hodín. Po oddelení katalyzátorovej vrstvy sa získa alkylbenzylchlorid obsahujúci 4 % hmotnostné chlóru.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob prípravy alkylbenzylchloridov obsahujúcich 10 až 18 uhlíkových atómov v alkylovom reťazci v zvýšenom výťažku reakciou alkylbenzénov s formaldehydom alebo látkou, ktorá v reakčných podmienkach uvoľňuje formaldehyd v prítomnosti katalyzátorov na báze komplexu Luisových a karboxylových kyselín vyznačujúci sa tým, že sa koncentrácia vody v reakčnej zmesi udržiava na hodnote maximálne 10 % hmotnostných, s výhodou maximálne 2,5 % hmotnostného, chemickým a/alebo adsorpčným viazaním vody.

2. Spôsob podľa bodu 1. vyznačujúci sa tým, že sa reakčná voda viaže šaržovitým alebo kon-

tinuálnym privádzaním anhydridu alebo zmesi anhydridov alifatických kyselín obsahujúcich 2 až 4 uhlíkové atómy v molekule a/alebo pridávaním bezvodného kysličníka fosforečného a/alebo adsorbenta typu amorfného alebo kryštalického aluminosilikátu do chlórmetylačnej zmesi.

3. Spôsob podľa bodu 1. a 2. vyznačujúci sa tým, že sa alkylbenzény chlórmetylované na obsah chlóru maximálne 5 % hmotnostných vracajú späť do chlórmetylácie.

4. Spôsob podľa bodu 1. a 2. vyznačujúci sa tým, že sa kvapalná katalyzátorová sústava vracia po oddelení reaktantov do chlórmetylácie.