

Cofc 73/60



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47782

Kl. 12 o, 2/01
Kl. internat. C 07 c

**Montecatini Societa Generale per l'Industria
Mineraria e Chimica**

Mediolan, Włochy

**Sposób chlorowcowania nadtlenków organicznych
zasadniczo nietrwałych w warunkach reakcji**

Patent trwa od dnia 24 października 1961 r.

Pierwszeństwo: 27 października 1960 r. (Włochy)

Wynalazek dotyczy sposobu chlorowcowania organicznych nadtlenków zasadniczo nie trwałych w warunkach reakcji, stosowanych jako inicjatory rodników. Chlorowcowane nadtlenki organiczne stosowane są jako czynniki sieciowania mieszanek wulkanizacyjnych, zawierających naturalne lub syntetyczne polimery lub kopolimery.

Amerykański opis patentowy Nr 2501966 podaje sposób bezpośredniego chlorowania organicznych nadtlenków zawierających co najmniej jeden rodnik trzeciorzędowego alkilu. Otrzymane chloronadtlenki wykazują wyższą trwałość termiczną i niższe ciśnienie pary od produktów wyjściowych, nadto odznaczają się

aktywnością jako katalizatory polimeryzacji w niższej temperaturze.

Znane jest również stosowanie specjalnych nadtlenków organicznych jako czynników sieciowania w procesach wytwarzania polimerów i kopolimerów olefin. Wśród tych nadtlenków szczególnie pożyteczne są takie, które wskutek ich właściwości, np. temperatury rozkładu, ciśnienia pary, szybkości rozkładu, odporności na rozkład heterolityczny, umożliwiają wszystkie technologiczne operacje potrzebne do przekształcania wyjściowego produktu w wulkanizowany produkt końcowy. Często zdarza się, że organiczny nadtlenek, którego nie można stosować w stanie normalnym wskutek np. wysokiego ciśnienia pary albo szkodliwych wybuchowych właściwości, staje się dopuszczalnym do stosowania po wprowadzeniu jednego lub kilku atomów chlorowca do jego cząsteczki.

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są: Luigi Falcone i Francesco Scalari

Bezpośrednie chlorowcowanie nadtlenuków organicznych według wyżej wspomnianego amerykańskiego opisu patentowego wykazuje szereg niedogodności, które nie pozwalają na wykorzystanie metody w większej skali, która byłaby konieczna, w przypadku produkcji przemysłowej. To samo zachodzi w przypadku stosunkowo trwałych nadtlenuków, takich jak organiczne nadtlenuki mające grupę nadtlenuową połączoną z rodnikami trzeciorzędowego alkilu.

W rzeczywistości próba prowadzona z około 200 g nadtlenu III — rzęd. butylu sposobem według wymienionego amerykańskiego opisu patentowego dowodzi, że reakcja wykazuje okres początkowego wzbudzenia, po czym następuje bardzo szybkie rozpoczęcie reakcji, podczas której cała ilość rozpuszczonego chloru natychmiast reaguje spontanicznie, powodując w naczyniu reakcyjnym nagły wzrost temperatury w wyniku reakcji egzotermicznej.

Próby mające na celu wyeliminowanie z wyściowego nadtlenu substancji hamujących nie dały rezultatu.

Dalsze próby wykazały, że przez zwiększenie ilości nadtlenu, efekt termiczny następujący po początkowym okresie wzbudzenia powoduje zapłon i wskutek tego rozkład produktu reakcji, tylko w przypadku nadtlenu III — rzęd. butylu nie następuje wybuch, wskutek termicznej trwałości nadtlenu.

Próby prowadzone z katalizatorami w obecności światła dały wyniki negatywne.

Badano dwuazobenzon (porofor), jod, chlorek siarki i sproszkowane żelazo. W przypadku sproszkowanego żelaza, gdy pozostałość poreakcyjną przeprowadzano do przewodu odprowadzającego następował zapłon produktu, spowodowany działaniem rozproszonego światła dziennego. Również chlorek żelaza (FeCl_3) stosowany jako katalizator w obecności światła, w każdym przypadku powodował (w parę minut po przejściu chloru) nagły wzrost temperatury w kolbie reakcyjnej i zapłon nadtlenu. Z tego względu należy prowadzić operacje tylko w świetle o długości fali w zakresie 136–4000 angstrémów składającym się zasadniczo z promieniowania ultrafioletowego unikając stosowania zwykłych katalizatorów. Źródła światła o wysokiej częstotliwości promieniowania jak lampa rtęciowa, także powodują szybki rozkład produktu reakcji.

Chlorowanie w obecności rozpuszczalników nie prowadzi do wyżej wymienionych zjawisk

rozkładu, przynajmniej przy stosowanych ilościach nadtlenu.

Jednakże stosowanie rozpuszczalnika pociąga za sobą takie niedogodności jak znaczne zmniejszenie szybkości reakcji, konwersja chloru jest niezupełna, co powoduje konieczność regenerowania chloru po oddzieleniu kwasu chlorowodorowego, konieczność stosowania wskutek wysokiej zdolności do reagowania chloru całkowicie chlorowanych rozpuszczalników. Najodpowiedniejszy z nich, czterochlorek węgla jednakże reaguje w warunkach reakcji wprowadzając rodnik — CCl_3 do nadtlenu. Usunięcie rozpuszczalnika pociąga za sobą konieczność prowadzenia destylacji. Ponadto zaobserwowano, że chloropodstawione różne nadtlenuki np. nadtlenek III — rzęd. butylu, stają się nie trwałe po destylacji, nawet w próżni. Towarzyszy im również stałe wydzielanie kwasu chlorowodorowego i nawet bardzo staranne przemylanie roztworami sody i sączenie przez węgiel aktywny nie jest skuteczne.

Przedmiotem wynalazku jest sposób chlorowcowania organicznych nadtlenuków, nie trwałych w warunkach reakcji, wolny od powyższych niedogodności i umożliwiający prowadzenie procesu metodą ciągłą, z bardzo dużą wydajnością.

Według wynalazku chlorowcowanie świeżego nadtlenu prowadzi się w obecności pewnej ilości uprzednio częściowo chlorowcowanego nadtlenu, który działa jako rozpuszczalnik dla niechlorowcowanego nadtlenu, pod działaniem promieniowania świetlnego. Wytwarzanie częściowo chlorowcowanego nadtlenu, który działa z kolei jako rozpuszczalnik dla nadtlenu prowadzi się za pomocą mieszaniny chlorowca i kwasu chlorowcowodorowego.

Stwierdzono, że stałe szybkości kolejnych reakcji chlorowania są funkcją wprowadzanego chloru. Na przykład przez wprowadzenie do nadtlenu III — rzęd. butylu chlorowca w ilości odpowiadającej pochodnej monochlorowcowej, otrzymuje się 70%-ową konwersję nadtlenu w produkt składający się z 85% monohalogenku i 15% halogenku, wraz z bardzo małą ilością trójhalegenku.

W żadnym przypadku nie było możliwym wprowadzenie do nadtlenu chlorowca w ilości wyższej od 65% nawet prowadząc reakcję w ciągu wielu dni.

Konwersja chlorowca prawie całkowita na początku reakcji stopniowo spada do zera. W praktyce szybkość reakcji staje się nieznaczna, gdy nadtlenek zawiera około 50% chlorowca.

Ten fakt, dotąd nieznan, doprowadził do stwierdzenia, że można zastosować chlorowcowany do 50%, nadtlenek jako rozpuszczalnik reakcyjny.

W związku z tym produkt chlorowcowany do 50% i świeży produkt mieszano w takiej samej ilości i wprowadzano chlorowiec (chlor) do osiągnięcia w przybliżeniu całkowitej ilości chloru około 50%. Otrzymano produkt odpowiedni do stosowania jako czynnik wulkanizacyjny. Jakkolwiek proces ten nie jest niebezpieczny, jednakże z punktu widzenia przemysłowego nie jest zadowalający, ponieważ wymaga operacji nieciągłej w reaktorze o pojemności bardzo dużej w porównaniu z objętością otrzymywanego produktu.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że przez rozcieńczenie chlorowca gazowym kwasem chlorowcowodorowym przeprowadzić można, bez trudności chlorowcowanie nadtlenu (np. nadtlenu III—rząd. butylu) o 100%-owej czystości.

Wynalazek umożliwia chlorowcowanie metodą ciągłą każdego nadtlenu, zwłaszcza nadtlenu III — rząd. butylu, nadbenzoesanu III — rząd. butylu, nadtlenu metyloetyketonu itd..

Sposób prowadzenia chlorowcowania wyjaśnia schematyczny rysunek na którym, I, II, III i IV przedstawiają cztery reaktory chlorowcowania połączone kaskadowo. P_1 oznacza świeży, nie chlorowcowany nadtlenek wchodzący do pierwszego reaktora I, PA_1 — częściowo chlorowcowany nadtlenek, który przechodzi z pierwszego do drugiego reaktora, L — źródło światła znajdujące się przy każdym reaktorze. Z prawej strony rysunku znajduje się źródło chlorowca Cl_2 , zasilające równolegle reaktory II, III i IV przewodami a , b i c i skrubery G połączone z każdym reaktorem. Reaktory II, III i IV są zaopatrzone w wyloty U , przez które odzyskuje się nadmiar chlorowca z odpowiedniego reaktora razem z kwasem chlorowcowodorowym utworzonym w reaktorach II, III i IV. Reaktor I nie jest zasilany czystym chlorowcem lecz mieszaniną chlorowca i kwasu chlorowcowodorowego uzyskaną z reaktorów II, III i IV (przewód 1 = $Cl_2 + HCl$). W ten sposób otrzymuje się najpierw częściowe chlorowcowanie świeżego nadtlenu P_1 . Produkt tego pierwszego chlorowcowania (częściowo chlorowcowany nadtlenek) PA_1 przechodzi przez przelew 2 do reaktora II, w którym jest dalej chlorowcowany czystym chlorem bez żadnych trudności, ponieważ prowadzi się chlorowcowanie już częściowo chlorowcowanego nadtlenu lub

(co jest równoważne) niechlorowcowanego nadtlenu rozcieńczonego częściowo chlorowcowanym nadtlenkiem. Produkt drugiego chlorowcowania PA_2 przechodzi z kolei z reaktora II do reaktora III przez przelew 3. To samo zachodzi z nadtlenkiem PA_3 , który jest dalej chlorowcowany w III i przechodzi do IV, przez przelew 4. Z reaktora IV można usuwać produkt chlorowcowania PA_4 (przelewem 5) o pożądanym stopniu chlorowcowania. Każdy reaktor jest zaopatrzony nie tylko w swoje własne źródło światła L lecz także w węzownię chłodzącą S , ponadto gazy wylotowe z reaktora I można odzyskiwać i kondensować w dwóch chłodnicach R_1 i R_2 z których porywany przez gazy nadtlenek P_1 , odprowadza się z powrotem do reaktora I, a zawarty w nim kwas chlorowcowodorowy odpędza się.

Przykład odnoszący się do przypadku chlorowania wyjaśnia bliżej wynalazek; takie same wyniki otrzymuje się z innymi chlorowcami (bromem, fluorem, jodem).

Przykład. Reakcję prowadzi się w urządzeniu składającym się z 4 szklanych reaktorów połączonych kaskadowo jak to pokazano na rysunku. Szarżę obliczono dla wytwarzania około 0.5 kg/godzinę czterochloropochodnej nadtlenu III — rząd. butylu:

nadtlenek III — rząd. butylu	240 g/godzinę
chlor	420 g/godzinę.

Dla tych ilości reagentów przygotowuje się 4 szklane kolby, każda o pojemności 0.5 litra, całość objętości użytkowej wynosi 1.6 litra, okres przechodzenia cieczy ustala się na około 5 godzin.

Kolby są zaopatrzone w wlew i wylew dla cieczy i wlot i wylot dla gazów. Mieszanie jest wywoływane przez wprowadzany chlor i przez wytwarzany kwas chlorowodorowy.

Świeży nadtlenek P_1 , który ma być chlorowany wprowadza się do pierwszej kolby, podczas gdy chlor Cl_2 wprowadza się bezpośrednio tylko do ostatnich trzech kolb II, III i IV. Wychodzące produkty U , składające się z pozostałego chloru rozcieńczonego utworzonym kwasem chlorowodorowym miesza się razem i posyła do pierwszej kolby I.

Zawracanie chloru do obiegu nie jest konieczne, ponieważ wprowadza się go w niezbędnej ilości. Chlorowany produkt przed wyladowaniem posyła się do kolumny przemylającej (nie pokazanej na rysunku) napełnionej 15%-owym roztworem Na_2CO_3 w celu usunięcia rozpuszczonego w produkcie kwasu chlorowodorowego.

W celu otrzymania regularnego przechodzenia cieczy przez reaktory bardzo ważną jest wysokość głowic, których rozmieszczenie jest pominięte na rysunku.

Ponadto kolby są zaopatrzone w chłodnice S dostosowane do odprowadzania gazów i w łaźnie wodne z wodą o temperaturze pokojowej. Dno kąpielii chłodzącej składa się z materiału przezroczystego, przez który przechodzą promienie świetlne L dostarczone przez lampy o 5000 lumenach.

W różnych kolbach reakcyjnych osiąga się temperaturę 40°C. Ilościowe dane dotyczące 7-godzinnej procesu podane są niżej. Wśród wyładowywanych produktów znajduje się także ciecz porywana przez kwas chlorowodorowy z kolby I i skroplona przez oziębienie gazu w dwóch separatorach R_1 i R_2 .

W bilansie ciecz ta jest wyrażona jako monochlorek, lecz w rzeczywistości składa się ona z mieszaniny o następującym składzie:

nadtlenek III — rzęd. butylu	40%
pochodna monochlorowa	37%
„ dwuchlorowa	23%

7-godzinny proces.

Wprowadza się: nadtlenek 2,1 litra, 1,68 kg, 11,5 mola
chloru (gaz) 1020 litrów (20°C)
3,0 kg, 42,3 mola

Wyładowuje się: ciecz porywaną z kwasem chlorowodorowym wyrażoną jako monochlorek
0,232 litra, 0,221 kg, 1,2 mola
pochodną czterochlorową:
2,16 litra, 2,8 kg, 9,86 mola
kwas chlorowodorowy:
1000 litrów (20°C); 1,49 kg; 41,0 mola

	nadtlenek	chlor	pochodna monochlorowa	pochodna czterochlorowa	HCl
Wprowadzono w molach	11.5	42.3	—	—	—
Usunięto w molach	—	1.3	1.2	9.86	41
zużyte surowce w molach	11.5	41.0	—	—	—
użyteczne produkty w molach	—	—	1.2	9.86	41

Wydażność obliczona na nadtlenek wynosi 96% podczas gdy konwersja chloru wynosi 97%.

Urządzenie daje na 1 godzinę 1,41 mola (406 g)

czterochloropochodnej nadtlenku III — rzęd. butylu, co odpowiada 250 g/godzinę/litr.

Podobne wyniki otrzymuje się przez chlorowcowanie zamiast chlorem, bromem, jodem i fluorem.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób chlorowcowania organicznych nadtlenków nietrwałych w warunkach reakcji, stosowanych jak inicjatory rodników, znamienny tym, że reakcję chlorowcowania świeżego nadtlenku prowadzi się w obecności częściowo chlorowcowanego nadtlenku, który działa jako rozpuszczalnik świeżego nadtlenku, poddawanego chlorowcowaniu, pod działaniem katalitycznym promieni świetlnych.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się częściowo chlorowcowany nadtlenek działający jak rozcieńczalnik dla nadtlenku poddawanego chlorowcowaniu, otrzymany przez chlorowcowanie za pomocą mieszaniny chlorowca i kwasu chlorowcowodorowego.
3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tym, że chlorowcowanie prowadzi się metodą ciągłą w różnych stopniach, przy czym w pierwszym stopniu powstaje częściowo chlorowcowany związek, który działa jak rozcieńczalnik wobec nadtlenku poddawanego chlorowcowaniu.
4. Sposób według zastrz. 3, znamienny tym, że nadtlenek poddawany chlorowcowaniu ulega co najmniej minimum częściowego chlorowcowania w pierwszym stopniu, a następnie przechodzi przez kilka dalszych kolejnych stopni chlorowcowania w których w ciągu różnych okresów czasu chlorowcowania otrzymuje się pożądaný stopień chlorowcowania.
5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tym, że chlorowcowanie zakończy się, stosując chlorowiec nie rozcieńczony kwasem chlorowcowodorowym.
6. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że stosuje się mieszaninę chlorowcującą otrzymaną z odzyskiwanego nadmiaru chloru w stadiach następnych po stadium 1, oraz z kwasu chlorowcowodorowego utworzonego w wyniku reakcji w tych stadiach.

Montecatini, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy

