

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 803263 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 803263

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C07C

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 16.10.1980

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 16.10.1980

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 09.05.1981

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

09.11.1979 GB 7938820

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Imperial Chemical Industries Limited, Imperial Chemical House, Millbank London SW1, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Morley, John Oswald, TOWN UNKNOWN, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
-kloori-orto-ksyleenin valmistus.

Framställning av - klor-orto-xylen.

L -kloori-orto-ksyleenin valmistus

Tämä keksintö koskee menetelmää L -kloori-orto-ksyleenin valmistamiseksi.

5 On ilmoitettu (Olah ym., J. Org. Chem., 39, s. 3472-8, 1974), että sivuketjun ja renkaan kloorautumis-
suhde orto-ksyleenissä ja useissa muissa aryylialkaaneis-
sa on PCl_5 :a tai PCl_3 :a ja klooria pimeässä klooraukseen
käytettäessä suuri, ja päätelty tästä, että fosforiklo-
10 ridit ovat tehokkaita sivuketjun kloorauskatalyyttejä
kun klooraus tapahtuu pimeässä eikä läsnä ole vapaita
radikaaleja. Vaikkakin Olah'in johtopäätöksiä ovat kriti-
soineet Messina ym. (J. Org. Chem., 44, 2270-4, 1979),
jotka ovat työskennelleet etyylibentseenin parissa, tämän
15 keksinnön tekijät ovat toistaneet Olah'in työmenetelmän
ja todenneet, että sivuketju-selektiivisyyttä todellakin
esiintyy pimeässä ja kun läsnä ei ole vapaaradikaali-ini-
tiaattoreita, noin 15 %:n konversiotasoon saakka, mutta
että tämän tason ylittämisen jälkeen renkaan substitu-
20 oituminen on vallitsevana, minkä seurauksena Olah'in olo-
suhteet eivät sovellu L -kloori-orto-ksyleenin teknilliseen
tuotantoon.

Tämän keksinnön mukaisesti varataan menetelmä
 L -kloori-orto-ksyleenin valmistamiseksi, jossa menetelmäs-
25 sä orto-ksyleenin annetaan reagoida kloorin kanssa fosfo-
rihaloidin ja vapaaradikaali-initiaattorin läsnäollessa
lämpötilavälillä 10°C - 80°C .

Orto-ksyleeniä voidaan käyttää pelkkänä tai liuotet-
tuna neutraaliin liuottimeen, kuten hiilitetrakloridiin
30 tai klooribentseeniin, ja kloori lisätään lähinnä kaasuna
ilmakehän paineessa tai tätä korkeammissa paineissa.

Fosforihaloidina käytetään lähinnä fosforitri-
kloridia tai fosforipentakloridia ja erityisesti jälkim-
mäistä. Vapaaradikaali-initiaattorin puoliintumisaika, 50°C :
35 ssa, on ensisijaisesti ainakin 20 tuntia ja sopivina ini-

tiaattoreina voidaan mainita atsoyhdisteet kuten atsobisiso-
 butyronitriili ja peroksidit kuten dodekanoyyliperoksidi
 ja bentsoyyyliperoksidi. Vaikkakin reaktionopeus riippuu
 jossakin määrin fosforihaloidin ja vapaaradikaali-initi-
 5 aattorin konsentraatioista, näitä tarvitaan ainoastaan
 katalyyttisin määrin, ensisijaisten määrien olles-
 sa 0,01-10 paino-%, ja erityisen ensisijaisten määrien
 ollessa 0,1-2,5 paino-%, orto-ksyleenin painosta laskien.
 Tarvittaessa initiaattoria voidaan lisätä edelleen reakti-
 10 on aikana tämän pitämiseksi halutuissa rajoissa.

Vaikkakin reaktio voidaan suorittaa lämpötilavälil-
 lä 10°C - 80°C , se suoritetaan ensisijaisesti lämpötila-
 välillä 35°C - 55°C ja ensisijaisemmin 40°C - 50°C :ssa
 koska (ensisijaisia vapaaradikaali-initiaattoreita käy-
 15 tettäessä) reaktionopeus on verraten hidas alemmissa läm-
 pötiloissa ja kasvava dikloorautumisnopeus pienentää kor-
 keammissa lämpötiloissa mono-klooratun tuotteen saantoa.
 Reaktionopeutta voidaan vaihdella myös säätämällä kloorin
 lisäämisnopeutta tai tämän ja edellä mainittujen nopeutta
 20 säätävien tekijöiden yhdistelmän avulla.

Taloudellisen hyötysuhteen vuoksi on suositeltavaa,
 että prosessia jatketaan kunnes orto-ksyleenin konversio-
 prosentti klooratuiksi tuotteiksi on välillä 20 % - 80 %
 ja suositeltavimmin välillä 30 % - 70 %. Konversiopro-
 25 sentin ollessa suurempi pitemmälle kloorautuneiden ksylee-
 nen muodostuminen tulee vallitsevaksi ja hyötysuhde huo-
 nonee.

Menetelmä voidaan suorittaa panosmenetelmällä, mut-
 ta on suoritettavissa mukavasti jatkuvana menetelmänä ja
 30 erityisesti käyttämällä kiertoreaktoria, jossa reaktioläm-
 pöä johtuu jossakin määrin pois kiertävän reaktioväliai-
 neen kuljettamana. Haluttu tuote voidaan eroittaa mukavas-
 ti muuttumattomista reagensseista ja ei toivotuista sivu-
 tuotteista yhden tai useamman tislauoperaation avulla.

Menetelmää valaistaan edelleen seuraavin esimerkein, joissa osat ja prosentit ovat paino-osia tai -prosentteja, ellei toisin ole mainittu.

Esimerkki 1

5 134 osaa kuivaa kloorikaasua johdetaan 1 litran
lasiseen reaktoriin, joka sisältää hyvin sekoitettuna
seoksena 500 osaa kuivaa o-ksyleeniä, 2,5 osaa fosforipen-
takloridia ja 2,5 osaa atsobisisobutyronitriiliä, valolta
10 suojattuna 1 1/2 tunnin ajan, ja lämpötila pidetään ulkopuo-
lelta jäähdyttää 45°C:ssa. Reaktion jälkeen liuoksesta
poistetaan kaasut typpeä käyttäen ja tislataan Vigreux-
kolonnin läpi aluksi 20 mm:n (elohopea) vakuuissa, jolloin
saadaan 333,5 osaa muuttumatonta o-ksyleeniä, kp. 34-36°C
(saanto 66,7 %) ja sitten 2 mm:n vakuuissa, jolloin saa-
15 daan 184 osaa α -kloori-o-ksyleeniä, kp. 48-52°C (teo-
reettinen saanto kulutetusta o-ksyleenistä laskien 84 %).
Tislauksen jälkeen jäänyttä jäännöstä on 25 osaa, joka
sisältää pääasiallisesti α,α' -dikloori-o-ksyleeniä.

Esimerkki 2

20 Toistetaan muuten esimerkin 1 mukainen menetelmä,
mutta kloorin määrä lisätään 240 osaksi ja 2,5 osaa
atsobisisobutyronitriiliä korvataan 6,2 osalla dodekano-
yyliperoksidia. Reaktioseosta käsitellään edelleen kuten
aikaisemmin, jolloin saadaan 202 osaa muuttumatonta o-ksy-
25 leeniä, kp. 34-36°C/20 mm Hg (saanto 40,4 %) ja 317 osaa
 α -kloori-o-ksyleeniä, kp. 48-50°C/2 mm Hg (teoreettinen
saanto kulutetusta o-ksyleenistä laskien 80 %).

Esimerkki 3

30 Toistetaan muuten esimerkin 1 menetelmä, mutta
reaktioseokseen johdetaan 2 1/2 tunnin aikana 45°C:ssa
550 osaa klooria, 45 minuutin reaktioajan jälkeen lisä-
tään toinen 2,5 osan erä atsobisisobutyronitriiliä ja
1 1/2 tunnin kuluttua kolmas 2,5 osan erä. 2 1/2 tuntia
kestäneen reaktion jälkeen lähes kaikki syötetty o-ksyleeni

on kulutettu ja seos tislataan, jolloin saadaan 296 osaa α -kloori-o-ksyleeniä, kp. $48-52^{\circ}\text{C}/2\text{ mm Hg}$ (45 % teoreettisesta). Tislauksen jälkeen jälellä oleva 415 osan jäännös sisältää lähes yksinomaan α, α' -dikloori-o-ksyleeniä.

5

Esimerkki 4

Toistetaan muuten esimerkin 1 menetelmä, mutta kloorin määrä lisätään 300 osaksi, orto-ksyleenin määrä lisätään 1000 osaksi, fosforipentakloridin ja atsobisbutyronitriilin määrät lisätään molemmat 5 osaksi ja lämpötila pidetään 25 minuutin reaktioajan välillä $43 \pm 2^{\circ}\text{C}$.

10

Esimerkissä 1 esitetyissä olosuhteissa suoritettun tislauksen jälkeen talteen otetun ksyleenin määrä on 615 osaa (saanto 61,5 %) ja α -kloori-orto-ksyleenin saalis on 469 osaa (91,8 % teoreettisesta, ksyleenin kulutuksesta laskien). Tislausjäännöksen määrä on 47 osaa.

15

Esimerkki 5

Toistetaan muuten esimerkin 4 menetelmä, mutta kloorin määrä lisätään 370 osaksi ja tämä lisätään 40 minuutin aikana. Esimerkissä 1 esitetyissä olosuhteissa suoritettun tislauksen jälkeen talteen otetun ksyleenin määrä on 503 osaa (saanto 50,3 %) ja α -kloori-orto-ksyleenin saanto on 612,6 osaa (93 % teoreettisesta, ksyleenin kulutuksesta laskien).

20

Esimerkki 6

25

Toistetaan muuten esimerkin 4 menetelmä, mutta kloorin määrä lisätään 330 osaksi ja tämä lisätään 35 minuutin kuluessa. Esimerkin 1 mukaisen alkutislauksen jälkeen, s.o. 20 mm Hg:n vakuumissa, takaisin saadun ksyleenin määrä on 515 osaa (saanto 51,5 %). 645 osan jäännös sisältää 605 osaa α -kloori-orto-ksyleeniä (saanto 95,4 % teoreettisesta, ksyleenin kulutuksesta laskien). Tämä tuote voidaan muuttaa suoraan orto-bentsyyli-tolueeniksi eroittamatta pientä määrää pitemmälle kloorautuneita tuotteita, menetelmän mukaisesti, jota on selostettu UK-patenttihakemuksessa No. 2009224A.

30

35

Esimerkki 7

Toistetaan muuten esimerkin 1 menetelmä, mutta 1143 osaa klooria johdetaan 5 litran lasiseen reaktoriin, joka sisältää 4000 osaa ksyleeniä, 30 osaa PCl_5 :a ja 30
5 osaa dodekanoyyliperoksidia, jälkimmäistä 2,5 osan asemesta atsobisbutyronitriiliä, 90 minuutin ajan pitämällä lämpötila välillä $43 \pm 2^\circ\text{C}$. Esimerkissä 1 selostetuissa olosuhteissa tislaamisen jälkeen talteenotetun ksyleenin määrä on 2560 osaa (saanto 64 %) ja α -kloori-orto-ksyleen
10 nin saanto on 1622 osaa (85 % teoreettisesta, ksyleenin kulutuksesta laskien). Kloorin hyötysuhde, s.o. kuluneen kloorin suhde lisättyyn klooriin, on 90,8 %.

Esimerkki 8

Toistetaan muuten esimerkin 7 menetelmä, mutta 30
15 osaa dodekanoyyliperoksidia korvataan 30 osalla atsobisisobutyronitriiliä ja klooria lisätään 105 minuutin kuluessa 1328 osaa. Tislauksen jälkeen takaisin saadun ksyleenin määrä on 2234 osaa (saanto 55,9 %) ja α -kloori-orto-ksyleenin saanto on 2124 osaa (90,7 %, ksyleenin ku-
20 lutuksesta laskien). Kloorin hyötysuhde on 94,8 %.

Patenttivaatimukset.

1. Menetelmä α -kloori-orto-ksyleenin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että orto-ksyleenin annea-
- 5 taan reagoida kloorin kanssa fosforihaloidin ja vapaaradikaali-initiaattorin läsnäollessa lämpötilavälillä 10°C - 80°C .
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa vapaaradikaali-initiaattorin puoliintumisaika on aina-
- 10 kin 20 tuntia 50°C :ssa.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, jossa vapaaradikaali-initiaattori on valittu atsobisisobutyronitriilin, dodekanoyyliperoksidin ja bentsoyyliperoksidin joukosta.
- 15 4. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä, jossa fosforihaloidin ja vapaaradikaali-initiaattorin osuudet ovat 0,01 - 10 paino-%, orto-ksyleenin painosta laskien.
5. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-4 mukainen
- 20 menetelmä, joka suoritetaan lämpötilan ollessa välillä 35°C - 55°C .
6. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-5 mukainen menetelmä, joka suoritetaan lämpötilan ollessa välillä 40°C - 50°C .
- 25 7. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-6 mukainen menetelmä, jossa fosforihaloidi on fosforipentakloridi.
8. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-7 mukainen menetelmä, jossa orto-ksyleenin konversioprosentti klooratuiksi tuotteiksi on välillä 20 % - 80 %.

Patentkrav:

1. Förfarande för framställning av α -klor-orto-
xylen, k ä n n e t e c k n a t därav, att orto-xylen
5 reageras med klor i närvaro av fosforhalogenid och
en initiator av fria radikaler vid 10° - 30°C .

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att initiatorn av fria radikaler
har en halveringstid av åtminstone 20 timmar vid 50°C .

10 3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att initiatorn av fria radikaler
valts bland azobisisobutyronitril, dodekanoylperoxid
och kesoylperoxid.

4. Förfarande enligt något av patentkravet 1-3,
15 k ä n n e t e c k n a t därav, att proportionerna
för fosforhalogeniden och initiatorn av fria radikaler
är 0,01 - 10 vikt%, baserat på vikten av orto-xylen.

5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4,
k ä n n e t e c k n a t därav, att det utförs vid en
20 temperatur från 35 till 55°C .

6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-5,
k ä n n e t e c k n a t därav, att det utförs vid en
temperatur från 40 till 50°C .

7. Förfarande enligt något av patentkraven 1-6,
25 k ä n n e t e c k n a t därav, att fosforhalogeniden
är fosforpentaklorid.

8. Förfarande enligt något av patentkraven 1-7,
k ä n n e t e c k n a t därav, att procentuella över-
föringen av orto-xylen i klorerade produkter ligger i
30 området 20-80%.