(19) DANMARK

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 162983 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 5674/89 (51) Int.Cl.5 C 07 D 213/61

(22) Indleveringsdag: 13 nov 1989

(24) Løbedag: 12 maj 1988

(41) Alm. tilgængelig: 11 jan 1990

(44) Fremlagt: 06 jan 1992

(86) International ansøgning nr.: PCT/US88/01596

(86) International indleveringsdag: 12 maj 1988

(85) Videreførelsesdag: 13 nov 1989

(30) Prioritet: 13 maj 1987 US 050186

(71) Ansøger: The *Dow Chemical Company; 2030 Dow Center; Abbott Road; Midland; Michigan 48640, US

(72) Opfinder: Michael A. *Desjardin; US, Todd E. *Kindorf; US

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af 2,3,5,6-tetrachlorpyridin og 2,3,6-trichlorpyridin

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 3538100, 4108856 og 4281135

(57) Sammendrag

5674-89

Dampfasechlorering af 2,6-dichlorpyridin giver 2,3,6-trichlorpyridin selektivt i forhold til isomert 2,4,6-trichlorpyridin og dampfasechlorering af 2,3,6-trichlorpyridin giver 2,3,5,6-tetrachlorpyridin med høj selektivitet i forhold til isomer 2,3,4,6-tetrachlorpyridin ved temperaturer på 300°C til 450°C. Produkterne er mellemprodukter til insekticider og herbicider.

DK 162983 B

2,3,5,6-tetrachlorpyridin og 2,3,5-trichlorpyridin er kemiske mellemprodukter, som anvendes meget inden for fremstillingen af kommercielle insekticider og herbicider. Fremstillingen deraf har været genstand for mange undersøgelser, og der søges stadig efter nye fremgangsmåder med forbedret økonomi eller andre ønskelige træk. Fremgangsmåder, der udnytter tilgængelige udgangsmaterialer, som er meget billigere end tidligere anvendte, eller som man ellers skulle kassere som spildmaterialer, er særlig værdifulde. Den foreliggende opfindelse angår en sådan fremgangsmåde.

Der kendes dampfasechlorering af pyridin til opnåelse af forskellige mono- og polychlorpyridinprodukter. Ved en undersøgelse blev mono- og -polychlorpyridinmellemproduktforbindelserne identificeret, og hastighedskonstanterne for hver chloreringsbegivenhed ved 500°C blev bestemt (H. Suschitzky, Polychloroaromatic Compounds (1974), side 440). Analyse af de givne hastighedskonstanter fører til den konklusion, at under disse betingelser vil 2,3,6-trichlorpyridin frembringe 2,3,5,6- og 2,3,4,6-tetrachlorpyridiner i et forhold på ca. 3 til 1 og 2,6-dichlorpyridin vil frembringe 2,3,6- og 2,4,6-trichlorpyridiner i et forhold på ca. 1 til 3.

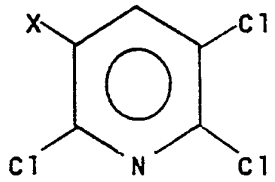
Fremstilling af 2,3,6-trichlorpyridin og 2,3,5,6-tetrachlorpyridin ved chlorering af 2,6-dichlorpyridin i flydende fase er beskrevet i US-patentskrifterne nr. 4.281.135 og 3.538.100. Den førstnævnte proces kræver en katalysator, såsom ferrioxid, aluminiumoxid eller siliciumoxid, samt temperaturer fra 150 til 300°C, hvorimod den sidstnævnte kræver en katalysator, såsom ferrichlorid eller aluminiumchlorid, samt temperaturer fra 180-400°C, idet de højere temperaturer kræver tryk for at holde reaktionsdeltagerne i flydende tilstand. Disse processer er langsomme, idet der kræves mange timers reaktionstid, og som følge deraf kræves der store kapitaludlæg til reaktorer. Endvidere kræver de yderligere udstyr til separationssystemer til fjernelse af de påkrævede katalysatorer. Katalysatorerne forøger også omkostningerne ved processen og giver et affalds-

problem. Selektive processer, som sker hurtigt, og i hvilken man undgår anvendelsen af en katalysator, ville ikke forventes på basis af læren i disse to patentskrifter og ville være klart fordelagtige.

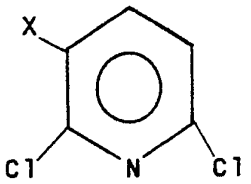
I US-patentskrift nr. 4.108.856 beskrives fremstillingen af 2,3,5,6-tetrachlorpyridin ved chlorering af 3,5-dichlorpyridin i damptilstand ved temperaturer fra 336-400°C. Denne proces er imidlertid ikke attraktiv kommercielt set, fordi 3,5-dichlorpyridin ikke er tilgængelig i kommercielle mængder til en attraktiv pris. En proces, hvor der som udgangsmateriale anvendes en chlorpyridin, som både er mere tilgængelig og billigere, ville være ønskelig.

Det har nu vist sig, at 2,3,5,6-tetrachlorpyridin og 2,3,6-trichlorpyridin kan fremstilles med høj selektivitet ved hjælp af dampfasechlorering af henholdsvis 2,3,6-trichlorpyridin og 2,6-dichlorpyridin. 2,3,5,6-tetrachlorpyridin kan ligeledes fremstilles ud fra 2,6-dichlorpyridin. Der opnås forhold mellem 2,3,5,6- og 2,3,4,6-tetrachlorpyridin på i det mindste 8:1 og sædvanligvis større end 10:1 ud fra 2,3,6-trichlorpyridin, og der opnås forhold mellem 2,3,6- og 2,4,6-trichlorpyridin på i det mindste 0,7:1 og sædvanligvis større end 1:1 ud fra 2,6-dichlorpyridin ved chlorering under betingelserne ifølge den foreliggende opfindelse.

Ifølge den foreliggende opfindelse fremstilles der selektivt et polychlorpyridin med formlen



hvor X betegner Cl eller H ved hjælp af en fremgangsmåde, som er ejendommelig ved, at man bringer et mindre chloreret polychlorpyridin med formlen



hvor X betegner Cl eller H, i kontakt med chlor i dampfasen ved 300°C til 450°C, fortrinsvis i form af en opløsning i et inaktivt opløsningsmiddel og fortrinsvis i et molært forhold mellem polychlorpyridinudgangsmaterialet og chlor fra 1:3 til 1:30, hvorefter den resulterende polychlorpyridinforbindelse udvindes, fortrinsvis ved kondensation, og derefter om ønsket yderligere oprenses, fortrinsvis ved destillation.

Det er ikke nødvendigt at anvende nogen katalysator eller porøst materiale, såsom silica eller carbon. De ved fremgangsmåden fremstillede polychlorpyridinprodukter udvindes let ved kondensation af reaktionsblandingerne og oprenses let ved destillation eller krystallisation.

Der opnås overraskende høje udbytter af 2,3,5,6-tetrachlorpyridin og 2,3,6-trichlorpyridin ved hjælp af fremgangsmåden på grund af den uventede høje selektivitet af chloreringen under de anførte betingelser.

2,3,5,6-tetrachlorpyridin fremstilles i højt udbytte og med fremragende selektivitet ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse ved chlorering af 2,6-dichlorpyridin, 2,3,6-trichlorpyridin eller blandinger af de to i dampfasen under specificerede betingelser. På lignende måde fremstilles 2,3,6-trichlorpyridin i godt udbytte og med fremragende selektivitet ud fra 2,6-dichlorpyridin.

Chlor og polychlorpyridinreaktanten forenes og får lov til at reagere i dampfasen. Teknikken, der anvendes til at bringe disse reaktanter i kontakt med hinanden, er ikke vigtig og således uden betydning for den omhandlede fremgangsmåde. En hvilken som helst reaktor, som er egnet til dampfasechlore-

ringsreaktioner kan anvendes ved fremgangsmåden. Sådanne reaktorer kan være udformet til enten portionsvis drift eller kontinuert drift. Sådanne, som er udformet til kontinuert drift er imidlertid foretrukne. Endvidere kan reaktoren være udformet til "plug"-strømning, turbulensstrømning, overgangsstrømning eller andre typer strømning og kan involvere hulrum uden fyld, hulrum med prelplade eller fyld. Generelt er sådanne reaktorer konstrueret således, at der er en effektiv blanding af chlor og forbindelsen, som skal chloreres. Dette kan på forskellig måde opnås ved hjælp af tilgangsmønstre, turbulensstrømning, reaktorfyld og lignende. En reaktortype, som er egnet til fremgangsmåden, og dens drift er beskrevet i US-patentskrift nr. 3.420.833.

Der anvendes tilstrækkelig chlor ved fremgangsmåden til at bevirke den ønskede chlorering og til tilvejebringelse af en passende reaktionshastighed, men ikke så meget, så der opstår et chlorrecirkuleringsproblem. Det anvendte molforhold mellem chlor og polychlorpyridinreaktant ligger generelt i intervallet fra 2:1 til 40:1. Fortrinsvis anvendes forhold på 3:1 til 30:1 og mere foretrukket forhold på i det mindste 6:1 til 30:1.

Der anvendes sædvanligvis et inert fortyndingsmiddel ved fremgangsmåden som en hjælp til blanding og til at fremme temperatur- og strømningshastighedsregulering. Chlorcarboner, som er ikke-reaktive ved fremgangsmåden, såsom carbontetrachlorid og tetrachlorethylen og ikke-reaktive gasser, såsom nitrogen og argon, er typiske eksempler. Der foretrækkes ofte carbontetrachlorid og nitrogen anvendt hver for sig eller sammen. Midlerne til at indføre det inerte fortyndingsmiddel i reaktoren er ikke afgørende, men det foretrækkes ofte at indføre det som en blanding med polychlorpyridinreaktanten.

Vægtforholdet mellem fortyndingsmiddel og polychlorpyridinreaktant er typisk 20:1 til 0,5:1. Den omhandlede fremgangsmåde giver 2,3,6-trichlorpyridin eller 2,3,5,6-tetrachlorpyri-

din med høj selektivitet og godt udbytte, når reaktoren holdes ved 300°C til 450°C. Over denne temperatur formindskes reaktionens selektivitet for 2,3,6-trichlorpyridin og 2,3,5,6-tetrachlorpyridin, og der finder overchlorering til pentachlorpyridin sted. Som et resultat formindskes udbytterne af de ønskede produkter. Ved lavere temperaturer er fremgangsmåden for langsom til at være kommercielt anvendelig. Reaktionstemperaturer over 320°C foretrækkes og sådanne over 350°C er særligt foretrukne. Reaktionstemperaturer under 440°, især under 430° og specielt under 420°C er foretrukne.

Trykket i reaktoren er ikke afgørende. Tryk fra atmosfærisk tryk til 1379 kPa (200 psi) er typiske, og der foretrækkes tryk fra atmosfærisk tryk til 689 kPa (100 psi). Typisk er reaktortrykket på simpel vis det, som normalt udvikles i reaktoren under de anvendte betingelser, selvom reaktionshastigheden er hurtigere ved højere tryk, og højere tryk kan derfor være foretrukne.

Chloreringsreaktionsblandingen holdes i reaktoren, indtil der er blevet forbrugt en signifikant del af 2,6-dichlorpyridin- eller 2,3,6-trichlorpyridinreaktanten, eller indtil der er blevet dannet en signifikant mængde 2,3,6-trichlorpyridin- eller 2,3,5,6-tetrachlorpyridinprodukt. Typiske reaktionstider (retentionstider i kontinuerte reaktorer) er 0,1 sekund til 180 sekunder, mens tidsrum på 1 sekund til 120 sekunder foretrækkes. Reaktionstider reguleres generelt ved hjælp af størrelsen og formen af reaktoren, og de anvendte mængder og strømningshastigheder af reaktanterne og fortyndingsmidler.

Ved reaktionsperiodens afslutning afkøles de opnåede reaktionsblandinger sædvanligvis til kondensation af de organiske bestanddele og eventuelt hydrogenchloridbiproduktet. Dette udføres typisk ved at lede dampene gennem en mængde afkølet organisk opløsningsmiddel, såsom carbontetrachlorid eller methylenchlorid. Carbontetrachlorid foretrækkes. Det er ofte hensigtsmæssigt at anvende en mængde af tidligere opnået reak-

tionsprodukt til dette formål. Typisk kondenseres de organiske bestanddele i blandingen og størstedelen af hydrogenchloridbiproduktet får lov til at forlade systemet som en gas. Kondensation af reaktionsprodukterne ved ekstern afkøling er også en egnet fremgangsmåde.

Det ved fremgangsmåden fremstillede 2,3,6-trichlorpyridin og 2,3,5,6-tetrachlorpyridin kan adskilles fra det ovenfor beskrevne kondensat ved konventionelle midler. Typisk destilleres kondensatet ved anvendelse af et eller flere destillationsapparater. Ikke-omsatte udgangsmaterialer og mellemprodukter er lavere kogende end de ønskede produkter og kan let separeres fra og udvindes ved destillation. De kan recirkuleres til chloreringsreaktoren til forbedring af fremgangsmådens effektivitet. Overchloreringsbiprodukter er højere kogende og kan også let adskilles ved destillation. Isomerer kan fjernes ved forsigtig fraktionsdestillation, ved krystalrensning ved omkrystallisation ud for passende organiske opløsningsmidler eller ved hjælp af andre konventionelle midler.

2,6-dichlorpyridin og 2,3,6-trichlorpyridin er tilgængelige forbindelser, som kan fremstilles ved chloreringen af pyridiner og picoliner og ved andre fremgangsmåder, som er velkendte inden for området. De opnås ofte som uønskede sideprodukter ved pyridin- og picolinchloreringsfremgangsmåder.

De følgende eksempler er anført for at illustrere fremgangsmåden.

Eksempel 1

En isotermisk "plug"-strømningsreaktor konstrueret af nikkel-200 og bestående af 4 1,2 m (4 ft.) rørsektioner 1,57 cm (0,62 in.) i indre diameter (1,9 cm (0,75 in.) ydre diameter) anbragt inde i en ovn og opvarmet af fire halvcylindriske Lindberg-opvarmere, som er reguleret af et Diogenes-kontroludstyr, blev anvendt. Reaktoren blev udstyret med en 0,3 m (1 ft.)

nikkel-200 Kenics statisk blander ved tilgangsenden. Der blev anvendt et nitrogentilfødningsrør med 1,27 cm (0,5 in.) i ydre diameter og et nikkel-200 chlor/nitrogen-dobbeltskaltilfødningsrør med en ydre diameter på 1,27 cm (0,5 in.) (chlor i den indre skal og nitrogen i den ydre skal), som begge var omgivet af fire halvcylindriske Lindberg-opvarmere og udstyret med rotametere til transport af reaktanterne til blanderen. Der blev installeret et polychlorpyridinfordampningskammer med en tilgangsport for polychlorpyridinet i nitrogentilfødningsrøret mellem opvarmerne og blanderen. Reaktoren blev yderligere udstyret ved udgangsenden med et kulde-udskilningsudstyr bestående af to eller tre udskillere indeholdende en tørismethylenchloridopslæmning og en carbontetrachloridbehandlingssøjle.

2,3,6-trichlorpyridin blev opløst i carbontetrachlorid til opnåelse af en 10%'s opløsning, og denne blev tilført reaktoren, som blev drevet under de i tabellen nedenfor viste betingelser. Det samlede indhold i udskillerne og behandlingssøjlen fik lov til at fordampe til fjernelse af de let flygtige bestanddele og blev derefter analyseret ved hjælp af kapillærgaskromatografi med indre standard. Resultaterne er vist i den følgende tabel I.

TABEL I

				UDGANGSSTRØMANALYSE (Mol%)				
Kørsel nr.	Temp., °C	Opholds-tid, sekunder	Cl_2:SM* mol-forhold	2,3,6-tri-chlor-pyridin	2,3,5,6-tetra-chlor-pyridin	2,3,4,6-tetra-chlor-pyridin	2,3,5,6: 2,3,4,6-forhold	penta-chlor-pyridin
1	440	0,49	16,3	87,5	11,9	0,5	24	0,08
2	440	0,49	16,9	83,5	16,1	0,4	40	0,01
3	410	0,49	18,0	89,0	11,0	**ND	>100	ND
4	410	0,49	18,8	84,3	15,7	ND	>157	ND
5	380	0,49	20,7	86,4	13,6	ND	>136	ND
6	380	0,50	22,8	86,3	13,7	ND	>137	ND
7	350	0,51	25,5	87,6	12,4	ND	>124	ND
8	350	0,50	21,2	94,1	5,9	ND	>59	ND
9	320	0,50	20,0	95,8	4,2	ND	>42	ND
10	320	0,50	20,4	95,2	4,8	ND	>48	ND

*SM er "udgangsmateriale" - 2,3,6-trichlorpyridin

**ND er "ikke påvist"; lavere påvisningsgrænse under 0,10%

DK 162983 B

Eksempel 2

Der blev anvendt den i eksempel 1 beskrevne reaktor og fremgangsmåde. Chlor og 2,6-dichlorpyridin (som en 10%'s opløsning i carbontetrachlorid) blev tilført reaktoren i et molforhold på 20:1 sammen med en passende mængde nitrogen til opnåelse af de ønskede opholdstider. De anvendte betingelser og opnåede resultater er anført i den følgende tabel II.

TABEL II

UDGANGSSTRØMANALYSE (Mol%)

Kørsel nr.	Temp., °C	Opholds-tid, sekunder	2,6-dichlor-pyridin	2,4,6-tri-chlor-pyridin	2,3,6-tri-chlor-pyridin	2,3,6: 2,4,6-forhold	2,3,4,6-tetra-chlor-pyridin	2,3,5,6-tetra-chlor-pyridin	2,3,5,6: 2,3,4,6-forhold
1	450	0,69	91,33	4,74	3,52	0,74	*ND	0,41	>4
2	450	0,69	90,43	5,12	3,86	0,75	0,06	0,53	9
3	430	0,69	94,81	2,40	2,31	0,96	ND	0,48	>5
4	430	0,69	95,10	2,34	2,16	0,92	ND	0,40	>4
5	410	0,70	97,02	1,03	1,60	1,55	ND	0,36	>4
6	410	0,69	96,37	1,09	2,15	1,97	ND	0,39	>4
7	380	1,69	97,17	0,79	1,55	1,96	ND	0,49	>5
8	380	1,71	97,21	0,88	1,43	1,63	ND	0,48	>5

*ND er "ikke påvist"; påvisningsgrænse under ca. 0,10%

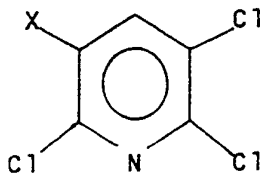
DK 162983 B

Eksempel 3

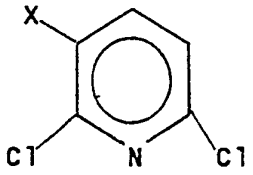
En simpel 5,8 liter 5/1 (længde i forhold til diameter) dampfasechloreringsquartzreaktor udstyret med elektriske opvarmere, en temperaturregulator, chlor- og polychlorpyridintilgangsrør og i udgangsenden to is-vand-afkølede kuldeudskillere og en vaskesøjle forbundet i serie blev anvendt. Chlor- og polychlorpyridintilgangsrørene blev yderligere udstyret med opvarmere. 2,3,6-trichlorpyridin som en 10% opløsning i carbontetrachlorid blev fordampet og tilført reaktoren, og chlor blev tilført fra en cylinder under anvendelse af et rotameter til regulering af hastigheden. Ved temperatursætningen på 350°C (den faktiske temperatur i reaktoren lå i intervallet fra ca. 320°C ved indgangen til 380°C ved udgangen) med en opholdstid på 23,5 sekunder og et molforhold mellem chlor og 2,3,6-trichlorpyridin på 20, viste udgangsstrømmen sig ved analyse at indeholde (molprocent) som følger: 95,74% udgangsmateriale, 0,18% 2,3,4,6-tetrachlorpyridin, 1,70% 2,3,5,6-tetrachlorpyridin, og 2,27% pentachlorpyridin. Forholdet mellem 2,3,5,6-tetrachlorpyridin og 2,3,4,6-tetrachlorpyridin var således 9,4.

P a t e n t k r a v.

1. Fremgangsmåde til selektiv fremstilling af et polychlorpyridin med formlen



hvor X betegner Cl eller H, k e n d e t e g n e t ved, at man bringer en mindre chloreret polychlorpyridin med formlen



hvor X betegner Cl eller H, i kontakt med chlor i dampfasen ved 300°C til 450°C, fortrinsvis i form af en opløsning i et inaktivt opløsningsmiddel og fortrinsvis i et molært forhold mellem polychlorpyridinudgangsmaterialet og chlor fra 1:3 til 1:30, hvorefter man udvinder den fremstillede polychlorpyridinforbindelse, fortrinsvis ved kondensation, og derefter om ønsket yderligere oprenser, fortrinsvis ved destillation.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at der bringes i kontakt ved 320°C til 450°C.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at der bringes i kontakt på en kontinuert måde.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at der bringes i kontakt under betingelser med turbulent strømning eller overgangsstrømning.