



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 108 317** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 07 C 25/125, 17/14**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 96122502/04, 22.11.1996

(46) Дата публикации: 10.04.1998

(56) Ссылки: US, патент 4029560, кл. В 01 J 1/10, 1977. US, патент 4048033, кл. В 01 J 1/10, 1977. DE, заявка 2614139, кл. С 07 С 25/14, 1979. US, патент 2979448, кл. С 07 С 25/14, 1961. US, патент 3836445, кл. В 01 J 1/10, 1974. JP, заявка 53-77022, кл. С 07 С 25/14, 1978. JP, заявка 57-3655, кл. С 07 С 21/24, 1982. Кретов А.Е., Сыроватко А.Д. - ЖОХ, 1960, т.30, N 9, с.3019-3024. Розенберг В.Р., Мוצарев Г.В. и др. - Нефтехимия, 1974, т.14, N 6, с.885-890.

(71) Заявитель:

Волгоградское открытое акционерное общество
"Химпром"

(72) Изобретатель: Поддубный И.С.,

Кузнецов А.А., Мудрый Ф.В., Мильготин И.М.

(73) Патентообладатель:

Волгоградское открытое акционерное общество
"Химпром"

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕКСАХЛОРПАРАКСИЛОЛА

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии получения хлорорганических соединений, а именно к способу получения гексахлорпараксилола - исходного продукта для получения терефталилхлорида, составной части композиции для ускорения полимеризации в шинной промышленности и лечебного препарата в медицине и ветеринарии. Известен способ получения гексахлорпараксилола хлорированием п-ксилола в присутствии гексаметилендиамина, уротропина,

карбамида, диэтанолamina, триэтилфосфата и других добавок, ингибирующих побочное хлорирование в ядро. Иницирование хлорирования в данном способе осуществляется азобисизобутиронитрилом. Новым в изобретении является то, что хлорирование проводят в среде четыреххлористого углерода или гексахлорпараксилола в присутствии 0,4 - 0,8 мас.% трибутилфосфата, диметилформаида или их смесей при 80 - 100°C в течение 10 ч. 1 табл.

RU 2 108 317 C1

RU 2 108 317 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 108 317** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 07 C 25/125, 17/14**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 96122502/04, 22.11.1996

(46) Date of publication: 10.04.1998

(71) Applicant:

Volgogradskoe otkrytoe aktsionernoe
obshchestvo "Khimprom"

(72) Inventor: Poddubnyj I.S.,

Kuznetsov A.A., Mudryj F.V., Mil'gotin I.M.

(73) Proprietor:

Volgogradskoe otkrytoe aktsionernoe
obshchestvo "Khimprom"

(54) **METHOD FOR PRODUCTION OF HEXACHLORO-P-XYLENE**

(57) Abstract:

FIELD: technology of production of chloroorganic compounds, namely, production of hexachloro-p-xylene, being used as origin material for production of terephthalyl chloride which represents itself component of composition which accelerates polymerization by tire production and medicinal preparation in medicine and in

veterinary. SUBSTANCE: chlorination is initiated by azo-bis-isobutyronitrile. Chlorination is carried out at 80-100 within 10 h in the medium of carbon tetrachloride or hexachloro-p-xylene in the presence of tributyl phosphate, dimethyl formamide or mixture thereof (their quantity being 0.4-0.8 mass %). EFFECT: improved efficiency of the method. 1 tbl

RU 2 108 317 C 1

RU 2 108 317 C 1

Изобретение относится к технологии хлорорганических соединений, а именно к способу получения гексахлорпарахлорола - исходного продукта для получения терефталилхлорида, составной части композиции для ускорения полимеризации в шинной промышленности и лечебного препарата в медицине и ветеринарии.

Известны способы получения гексахлорпарахлорола хлорированием п-хлорола при УФ-освещении с использованием в качестве растворителя гексахлорпарахлорола (Пат. США N 4029560, кл. В 01 J 1/10, 1977), или 5-20 мас.% четыреххлористого углерода (заявка ФРГ N 2614139, кл. С 07 С 25/14, 1979).

Недостатками этих способов получения гексахлорпарахлорола являются высокие энергетические затраты, а также необходимость использования специальных источников света - ртутно-кварцевых ламп, значительно повышающих пожаро- и взрывоопасность процесса.

Из литературных данных известно, что для предотвращения побочного процесса хлорирования п-хлорола в ядро используются различные соединения - ингибиторы, добавляемые в реакционную массу. Так, известны способы получения гексахлорпарахлорола фотохимическим иницированием хлорирования п-хлорола в метильные группы при 50-150°C в присутствии триарилфосфатов, пентаэритрита, полипропиленгликоля, маннита и их смесей (пат. США 2979448, С 07 С 25/14, 1961), в присутствии амидов общей формулы $RCDNR^1R^2$, где R=H или низший алкил (пат. США N 3836445, кл. В 01 J 1/10, 1974), а также в присутствии триэтиламина, диизопропиламина, N-метилпиперидина, пиперидина, пиридина, пирролидина, морфолина, пиперазина или этаноламина (заявка Яп. 53-77022, кл. С 07 С 25/14), роданистого калия, тиомочевины и гексаметиленатрамина (заявка Японии 57-3655, кл. С 07 С 21/14). Данным способам присущи все те же недостатки, относящиеся к фотохимическому иницированному хлорированию п-хлорола.

Известен также способ получения гексахлорпарахлорола хлорированием п-хлорола в присутствии химических инициаторов: перекисей, гидроперекисей и азобисизобутиронитрила в среде четыреххлористого углерода или без растворителя (ЖОХ, 1960, 30, N 9, с. 3019-3024). Для предотвращения хлорирования в ароматическое ядро в данном способе используют добавку уротопина в количестве 0,1-0,2 мас.%. Недостатками этого способа являются

недостаточно высокий выход гексахлорпарахлорола (50-90%) и двухкратный по отношению к расчетному расход хлора.

Наиболее близким по технической сущности является способ получения гексахлорпарахлорола хлорированием п-хлорола в присутствии гексаметилендиамина, уротопина, карбамида, диэтиламина, триэтилфосфата и других добавок, ингибирующих побочное хлорирование в ядро (Нефтехимия, 1974, т. 14, N 6, с. 885-890). Иницирование хлорирования в данном способе

осуществляется при помощи азобисизобутиронитрила (1-1,15% от массы п-хлорола), и на 1 моль п-хлорола в реакцию вводится 9,2-10,9 молей хлора.

Основным недостатком способа являются существенный избыток хлора (37-82%), подаваемого в реактор, и недостаточно высокая (менее 97,5%) чистота получаемого гексахлорпарахлорола.

При создании изобретения ставилась задача снизить расход хлора, используемого в процессе, и повысить выход и чистоту гексахлорпарахлорола. Это достигается тем, что хлорирование п-хлорола проводят в среде четыреххлористого углерода или гексахлорпарахлорола с добавлением к реакционной смеси 0,4-0,8 мас.% трибутилфосфата, диметилформамида или их смесей при 80-120°C в течение 10 ч.

Проведение хлорирования п-хлорола в присутствии менее, чем 0,4 мас.% трибутилфосфата, диметилформамида или их смесей не позволяет исключить введение атомов хлора в ядро, а применение большего, чем 0,8 мас.% количества указанных выше ингибиторов нецелесообразно. Снижение температуры процесса ниже 80°C приводит к значительному увеличению продолжительности хлорирования, а повышение температуры выше 120°C вызывает увеличение количества побочных продуктов реакции и экономически нецелесообразно.

Пример 1. В трехгорлый трубчатый реактор объемом 100 мл, снабженный термометром, капельной воронкой, обратным холодильником с газоотводной трубкой и газоподводящей трубкой с пористым барботером, помещают 26,54 г (0,25 моля) п-хлорола, 0,13 г (0,5% от количества п-хлорола) трибутилфосфата, 0,02 г азобисизобутиронитрила и 12 мл (19 г, 0,12 моля) четыреххлористого углерода. Через смесь, нагретую до 70-75°C, пропускают ток сухого хлора с начальной скоростью 30 г/ч. Температура в реакторе самопроизвольно поднимается до 90 °C. В первый час хлорирования поддерживают температуру 80-90°C, сначала охлаждая, а затем нагревая реакционную массу. Хлорирование ведут в течение 10 ч., постепенно (на 5°C в 1 ч.) повышая температуру до 110-120 °C. Последние 3 ч. хлорирования поддерживают температуру 110-120°C. Инициатор (азобисизобутиронитрил) вводят в реактор порциями каждые 40-60 мин., а последние 2 ч. процесса - каждые 30 мин в виде 1,5%-ного раствора в четыреххлористом углероде (0,2 г азобисизобутиронитрила в 10 мл CCl_4).

После 3 ч. хлорирования и до конца процесса ведут отгонку четыреххлористого углерода из реакционной массы в охлаждаемую ловушку.

Скорость подачи хлора постепенно уменьшают с 30 г/ч. в первый час взаимодействия до 5 г/ч. в последние два часа процесса. Общее количество поданного в реактор хлора составляет 130 г (1,83 моля), то есть 122% от теоретического. Проскок хлора составляет 23,6 г (0,33 моля).

По окончании хлорирования через реакционную массу при 110-115°C в течение 40 мин пропускают ток инертного газа для удаления растворенного хлора и хлористого

водорода. После этого реакционную смесь охлаждают, закристаллизовавшуюся массу размельчают, сушат на воздухе при 20-30°C в течение 20 ч. Выход продукта-сырца 78,6 г, то есть практически количественный. По данным газожидкостной хроматографии (ГЖХ) сырец содержит 98,12% гексахлорпарахлорола. Температура плавления продукта 108-110°C.

Для очистки от примесей сырец промывают 96%-ным этанолом (60 мл) при 20-30°C. После промывки и сушки получают 75,4 г продукта с т.пл. 110-111°C. Выход гексахлорпарахлорола 96,4%, чистота по данным ГЖХ - 99,34%.

Пример 2. Хлорирование проводят по методике примера 1, исходя из 21,23 г (0,2 моля) п-хлорола, 0,13 г трибутилфосфата и 15,64 г (0,05 моля) гексахлорпарахлорола. Инициатор добавляют порциями каждые 40-60 мин в виде раствора в хлороформе (0,26 г азобисизобутиронитрила в 5 мл хлороформа). Количество поданного хлора 100 г (1,41 моля), то есть 117,5% от теоретического. Проскок хлора - 14,9 г (0,21 моля). После продувки инертным газом, кристаллизации и сушки получают 78,7 г продукта-сырца с т.пл. 108-111°C. Выход количественный, содержание гексахлорпарахлорола в продукте по данным ГЖХ составляет 98,14%.

Пример 3. Хлорирование проводят по методике примера 1, исходя из 0,25 моля п-хлорола, 0,1 г диметилформамида в 12 мл (19 г) четыреххлористого углерода. Инициатор добавляют порциями каждые 30-60 мин в виде раствора CCl_4 (0,26 г азобисизобутиронитрила в 11 мл CCl_4). Подают 130 г (1,83 моля) хлора, то есть 122% от расчетного количества. Проскок хлора составляет 23,6 г (0,33 моля).

Получают 78,9 г продукта-сырца с т.пл. 108-111°C. Выход количественный. По

данным ГЖХ сырец содержит 98,7% гексахлорпарахлорола. После промывки 50 мл этанола и сушки получают 75,66 г продукта с т.пл. 110-111°C, содержащего по данным ГЖХ 99,21% гексахлорпарахлорола. Выход очищенного продукта 96,7%.

Пример 4. Хлорирование проводят по методике примера 1, исходя из 0,25 моля п-хлорола, 0,1 г (0,4% от массы п-хлорола) диметилформамида и 0,1 г трибутилфосфата в 10 мл (15,8 г) четыреххлористого углерода. Инициатор добавляют порциями каждые 30-60 мин в виде раствора в CCl_4 (0,26 г азобисизобутиронитрила в 11 мл CCl_4). Расход хлора составляет 135 г (1,9 моля), то есть 127% от расчетного. Проскок хлора 28 г (0,4 моля).

Получают 79 г продукта-сырца с т.пл. 110-111°C. Выход количественный. Продукт по данным ГЖХ содержит 99,28% гексахлорпарахлорола.

Сравнение предложенного и известного способов получения гексахлорпарахлорола приведено в таблице.

Как видно из приведенных примеров и данных таблицы, предлагаемый способ позволяет сократить избыток хлора по сравнению с прототипом не менее чем на 10%, повысить выход гексахлорпарахлорола на 3%, а также повысить содержание основного вещества в продукте на 0,6-1,8%.

Формула изобретения:

Способ получения гексахлорпарахлорола взаимодействием хлора с парахлоролом в растворителе, иницируемый азобисизобутиронитрилом, в присутствии соединений, ингибирующих хлорирование в ядро, отличающийся тем, что хлорирование проводят в среде четыреххлористого углерода или гексахлорпарахлорола в присутствии 0,4 - 0,8 мас. % трибутилфосфата, диметилформамида или их смесей при 80 - 120°C в течение 10 ч.

Таблица

Показатели	Способ получения ГХПК	
	Предлагаемый способ	Известный способ (прототип, см. [10])
1. Избыток хлора, % от теор.	17,5-27	37-82
2. Выход продуктов хлорирования, %	количественный	97
3. Содержание гексахлорпарахлорола в сырце, %	98,1-99,3	не более 97,5
4. Продолжительность хлорирования, час	10	11-11,5

RU 2108317 C1

RU 2108317 C1