

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 442737 A1

(12)

Opis zgłoszeniowy wynalazku (z daty zgłoszenia)

(21) Numer zgłoszenia: **442737**

(22) Data zgłoszenia: **2022.11.04**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.05.06 BUP 19/2024**

(51) MKP:

C07C 17/12 (2006.01)

C07C 25/08 (2006.01)

B01J 31/18 (2006.01)

B01J 31/22 (2006.01)

(71) Zgłaszający:

**PCC ROKITA SPÓŁKA AKCYJNA,
Brzeg Dolny, PL**

(72) Twórca(-y):

**ŁUKASZ WOŁOSZYN, Wrocław, PL
KRZYSZTOF DUDZIAK, Zaorle, PL
DASTIN WOSCH, Popielów, PL
BARTOSZ BAŃKOWSKI, Wrocław, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Renata Piekarz, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

Sposób selektywnego otrzymywania paradichlorobenzenu z ulepszonym odzyskiem układu katalitycznego

(57) Skrót opisu:

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób selektywnego otrzymywania paradichlorobenzenu z ulepszonym odzyskiem układu katalitycznego. W sposobie tym benzen i/lub monochlorobenzen poddano chlorowaniu chlorem cząsteczkowym w celu uzyskania paradichlorobenzenu z wysoką selektywnością. Użyto w tym celu reaktora periodycznego, gdzie zastosowano wysokoselektywny układ katalityczny złożony z $SbCl_3$ i pochodnej fenotiazyny. Cały proces ulepszono o wprowadzenie nowej metody odzysku układu katalitycznego, która została oparta na zawrocie do procesu cieczy macierzystej zawierającej układ katalityczny po uprzednim odseparowaniu ze świeżej mieszaniny poreakcyjnej drogą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem nieprzereagowanych surowców i ich zawrocie oraz wykrystalizowaniu paradichlorobenzenu z cieczy wyczerpanej po destylacji próżniowej.

SPOSÓB SELEKTYWNEGO OTRZYMYWANIA PARADICHLOROBENZENU Z ULEPSZONYM ODDZYSKIEM UKŁADU KATALITYCZNEGO

Opis

Dziedzina wynalazku

Niniejszy wynalazek obejmuje sposób selektywnego otrzymywania paradichlorobenzenu z ulepszonym odzyskiem układu katalitycznego. W szczególności wynalazek ten obejmuje ulepszony sposób otrzymywania paradichlorobenzenu w procesie selektywnego katalitycznie chlorowania mieszaniny benzen/monochlorobenzen. Sposób tu opisany charakteryzuje się odzyskiem i zawrotem do procesu wysokoselektywnego układu katalitycznego wykorzystywanego w produkcji paradichlorobenzenu z mieszaniny benzen/monochlorobenzen lub z monochlorobenzenu. Wynalazek wpływa na polepszenie wydajności oraz ekonomiki procesu produkcyjnego poprzez zmniejszenie zużycia katalizatora i kokatalizatora.

Powiązane patenty i zgłoszenia patentowe:

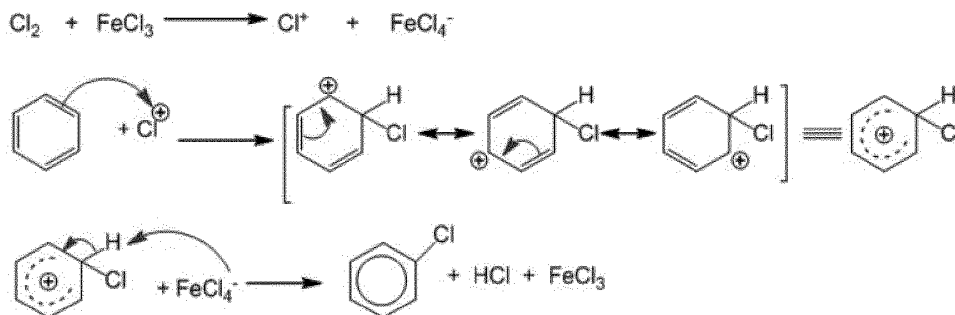
US2328690A; US4511552A; GB1337916A; AU251182B; GB971044A; US3354129A; WO199008181; US3029296; US2111866; US3636171; US4017551; WO2007017900A2; US3226447A; EP0126669B1; EP23551724B1; JP5375024B2; JP3818321B2; EP0474074A1; EP0153589B1; EP0505874A1; JP2002114719A; EP0313990A2; KR100188339B1; EP0195514B1; EP0154236B1; CN102361841B; JP5658865B2 (WO2010122925A1); CN109574789A; EP0118851A1; JP6287536A; EP0231133B1; EP0171265B1; CN103819307A; CN112723987A; US4300004; EP045172A; KR100352539B1; DE3617137A; DE2855940B1; US4762955A; CN102976888A

Obecny stan techniki

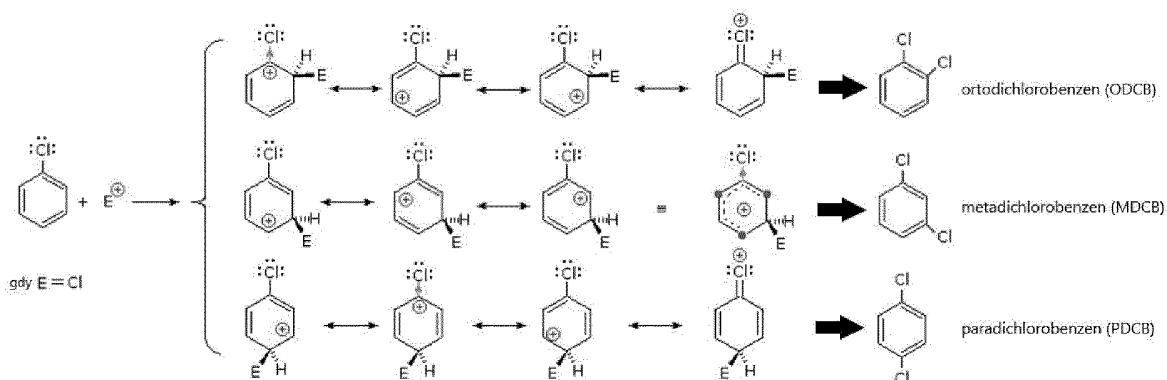
Paradichlorobenzen (PDCB) stanowi wartościowy surowiec dla przemysłu chemicznego. Na przestrzeni lat ujawniono różne zastosowania paradichlorobenzenu, a zapotrzebowanie na ten surowiec ciągle wzrasta. PDCB był wykorzystywany m. in. w produkcji dezodorantów i środków zapachowych, środków dezynfekcyjnych, substancji owadobójczych i bakteriobójczych, a także w preparatyce pigmentów i barwników (np. US2328690A, US4511552A, GB1337916A, AU251182B, GB971044A). Aktualnie, znaczenie PDCB wzrasta w kontekście wykorzystania go do produkcji polisiarczku fenyleny – PPS (US3354129A), termoplastycznego tworzywa sztucznego, które ze względu na swoją wysoką odporność chemiczną i mechaniczną, stanowi m.in. alternatywę dla komponentów metalowych w branży motoryzacyjnej.

Dichlorobenzeny zwykle wytwarza się przez chlorowanie benzenu lub/i monochlorobenzenu. W zależności od warunków reakcji i zastosowanego katalizatora otrzymuje się mieszaniny izomerów o różnym składzie, które zawierają 55-80% wag. *para*-dichlorobenzenu PDCB, 1-3% wag. *meta*-dichlorobenzenu MDCB i 20-25% wag. *orto*-dichlorobenzenu ODCB (*Encyklopedia Chemii Przemysłowej Ullmanna*, wyd. 5, tom A6, strona 333 i następne).

W standardowym podejściu dichlorobenzen otrzymuje się w wyniku chlorowania benzenu i/lub monochlorobenzenu (MCB) w obecności katalizatora typu kwasu Lewisa (Schemat 1 i 2), np. FeCl₃, AlCl₃, SbCl₃, MgCl₂ (WO199008181, US3029296, US2111866, US3636171, US4017551). WO2007017900A2 podaje, że użycie katalizatora FeCl₃ prowadzi do otrzymania w finalnym produkcie mieszaniny izomerycznej złożonej głównie z 50-61% *para*-dichlorobenzenu (PDCB) i 30-36% *orto*-dichlorobenzenu (ODCB), z niewielką ilością 4-13% *meta*-dichlorobenzenu (MDCB) i wyższych pochodnych chlorowanych (TCB).



Schemat 1. Mechanizm chlorowania benzenu z udziałem katalizatora FeCl_3 (substytucja elektrofilowa).



Schemat 2. Uproszczony mechanizm chlorowania monochlorobenzenu (substytucja elektrofilowa).

Z rynkowego punktu widzenia, największe znaczenie ma izomer PDCB ze względu na zastosowanie m. in. w przemyśle agrochemicznym, branży tworzyw sztucznych oraz w produkcji środków higienicznych. Użycie wyłącznie katalizatorów na bazie kwasów Lewisa charakteryzuje się słabą wydajnością i selektywnością w stosunku do PDCB. Dlatego też ciągle poszukuje się nowych katalizatorów lub układów katalitycznych, których użycie wpłynie na poprawę selektywności PDCB w stosunku do ODCB w mieszaninie poreakcyjnej.

W celu osiągnięcia możliwie największego stosunku PDCB/ODCB wykorzystuje się układy katalityczne kwas Lewisa-zasady Lewisa (kataliza homogeniczna) lub stosuje się zeolity (kataliza heterogeniczna).

WO2007017900A2 i *US3226447A* ujawniają, że układy katalityczne złożone z FeCl_3 , AlCl_3 (kwas Lewisa) oraz amin aromatycznych, siarczków, disiarczków, eterów aromatycznych, amidów aromatycznych, pochodnych tiolowych (zasady Lewisa) mogą być z sukcesem stosowane w katalitycznym chlorowaniu benzenu i/lub MCB do PDCB. Twórcy w *WO2007017900A2* zauważają, że w przypadku kokatalizatorów organicznych z rodziny fenotiazyn, ich cena jest wysoka a reakcja wymaga większej ich ilości w celu uzyskania znacznej konwersji benzenów. Ponadto, w mieszaninie poreakcyjnej pozostaje znaczna ilość nieprzereagowanego chlorobenzenu, a dalsze prowadzenie reakcji prowadzi do powstania trichlorobenzenu, jako głównego produktu ubocznego (trudno osiągnąć satysfakcjonującą wydajność reakcji przy bardzo niskim poziomie trichlorobenzenu). Z kolei zmniejszenie poziomu kokatalizatora organicznego skutkuje niską konwersją benzenu i długim czasem cyklu reakcji. Dodatkowym problemem jest tworzenie się wykrywalnej ilości MDCB, który utrudnia

rozdział PDCB z mieszaniny poreakcyjnej.

EP0126669B1 i *EP2351724B1* zwracają uwagę na fakt, że układy katalityczne z fenotiazynami prowadzą do bardzo dobrej selektywności otrzymywania PDCB (powyżej 80%) w procesie chlorowania benzenu i/lub monochlorobenzenu. Natomiast dobra stabilność wyżej wymienionego kokatalizatora umożliwia oddzielenie go od mieszaniny poreakcyjnej. Wspomniane patenty przewidują jednak rozdział poprzez destylację, co prowadzi do powstawania ciężkich frakcji ograniczających efektywność zawrotu kokatalizatora.

Stosowanie układów katalitycznych złożonych z FeCl_3 lub SbCl_3 (kwas Lewisa) i pochodnych fenotiazyny (zasada Lewisa) prowadzi do wzrostu wydajności procesu produkcji PDCB i zwiększenia stopnia selektywności powyżej 80% (*EP0126669B1*, *EP2351724B1*, *JP5375024B2*, *JP3818321B2*, *EP0474074A1*). Najwięcej danych ujawnia *EP2351724B1*, gdzie stosunek molowy między zasadą a kwasem Lewisa w układzie katalitycznym jest określony, jako 0,5-1,5 (zwykle 1-1,5), gdy użyto FeCl_3 oraz 0,25-2 (zwykle 0,5-1,5), gdy użyto SbCl_3 , a stężenie FeCl_3 lub SbCl_3 jest w zakresie 100-2000 ppm (zwykle 200-1000 ppm). Opisany powyżej proces chlorowania benzenu i chlorobenzenu prowadzony w temperaturze 30-80°C (zwykle 50-70°C) pozwala uzyskać stężenie PDCB w mieszaninie poreakcyjnej w zakresie 54-58%.

Podobnie, w *Przykładzie 2* w opisie patentu *EP0153589B1* dowiedziono, że wykorzystanie w procesie chlorowania benzenu układu katalitycznego 10-chlorokarbonylo-10H-fenotiazyny z chlorkiem glinu w stosunku molowym 0,5:1 i w temperaturze 50°C powoduje wzrost stężenia PDCB w produkcji do ok. 58%, przy zachowaniu selektywności *orto-/para-* 85%.

Natomiast katalizując reakcję chlorowania benzenu układem chlorek żelaza(III) – benzo- i dibenzo- pochodne fenotiazyny w *EP0505874A1* uzyskuje się stężenie PDCB powyżej 50% i selektywność co najmniej 82%.

Z kolei *JP2002114719A* ujawnia, że korzystne jest stosowanie układu katalitycznego chlorku żelaza(III) i ftalamidu, gdy stężenie kwasu Lewisa wynosi 0,001 do 3% wag. (najlepiej 0,01 do 1% wag.) w przeliczeniu na benzen i/lub monochlorobenzenu, a stosunek molowy N-podstawionej pochodnej ftalimidu do kwasu Lewisa wynosi 0,1-10 (najlepiej 0,5 do 2).

Drugą grupą katalizatorów stosowanych w przemysłowym procesie produkcji PDCB są katalizatory heterogeniczne - zeolity (glinokrzemiany) domieszkowane jonami metali alkalicznych, metali przejściowych i ziem rzadkich, gdzie ich zastosowanie ujawniono w patentach *EP0313990A2*, *KR100188339B1*, czy *EP0195514B1*. Ponadto reakcję na zeolicie można prowadzić w obecności alifatycznych kwasów karboksylowych oraz ich chlorków, bezwodników i soli (*EP0154236B1*), a także z dodatkiem środka chłodzącego – chlorku metylu i etylu (*CN102361841B*). *JP5658865B2* ujawnia, że katalizator zawierający jako główny składnik $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ może być skuteczny w procesie kaskadowej syntezy PDCB. Z kolei *CN109574789A* donosi, że użycie katalizatora REUSY z domieszką jonów ziem rzadkich w reaktorze pętlowym skraca czas syntezy PDCB do 3-4h.

Katalizatory zeolitowe charakteryzują się lepszą selektywnością względem PDCB (np. *EP0118851A1* donosi, że użycie zeolitu typu L zwiększa selektywność uzyskiwania p-dichlorobenzenu aż do ok. 86%), ale też wyższymi kosztami niż katalizatory Friedla-Craftsa. Wadą jest ogólnie wysokie wymaganie, co do ilości zeolitu w stosunku do podłoża (2-6% wag.), a także fakt, że gaz odlotowy z chlorowania wytworzony w tym przypadku na ogół zawiera oprócz chlorowodoru znaczne ilości niewykorzystanego chloru (*EP0474074A1*). Według *JP5375024B2* w technologii katalizowania reakcji syntezy PDCB za pomocą zeolitów selektywność PDCB osiąga 87,6%, jednakże długotrwałe używanie zeolitu powoduje obniżenie stopnia konwersji chloru z 99,3% do ok. 80%, czego przyczyną jest wytwarzanie się produktów

polichlorowych, które blokują pory zeolitu i zmniejszają jego aktywność katalityczną, co potwierdza także stan wiedzy ujawniony w *JP6287536A*. Konieczne jest oczyszczanie i filtrowanie produktu po reakcji, zwłaszcza gdy zeolit jest stosowany w postaci proszku. Dlatego wg *EP0231133B1* najlepiej, jeśli katalizator jest formowany w odpowiedni kształt i rozmiar, taki jak kulisty lub kolumnowy pelet lub granulka oraz stosowane jest, np. złożo nieruchome, złożo zawieszone lub złożo fluidalne. Proszek zeolitu nie zbryla się i ma słabą formowalność. W związku z tym, jako spoiwo do formowania proszku zeolitu często stosuje się związek nieorganiczny inny niż zeolit, np. tlenek glinu lub krzemionka-tlenek glinu. Jednak spoiwo dodawane w celu poprawy formowalności ma czasami zły wpływ na reakcję katalityczną, a zatem, gdy stosuje się katalizator zawierający spoiwo, często trudno jest uzyskać taką samą aktywność i selektywność, jak w przypadku sproszkowanego zeolitu. Gdy zawartość Al_2O_3 w glinokrzemianie wynosi 0,01-30%, to zgodnie z *EP0171265B1* szybko spada selektywność reakcji względem PDCB. W tym kontekście lepszym rozwiązaniem staje się jednak użycie katalizatorów homogenicznych, np. układów kokatalitycznych zawierających pochodną fenotiazyny (*EP2351724B1*), które nawet ponownie wykorzystane pozwalają zachować bardzo wysoki stopień selektywności (co najmniej 83%) i prawie pełną konwersję chloru (ponad 99%).

Zgodnie ze stanem wiedzy ujawnionym w *CN103819307A*, *WO2007017900A2*, *JP5658865B2* (*WO2010122925A1*) i *CN112723987A* katalityczny proces selektywnego chlorowania benzenu i/lub monochlorobenzenu może być skutecznie przeprowadzany w reaktorze periodycznym; kolumnowym i rurowym lub w ich kaskadzie; pętlowym oraz mikrokanałowym. Reaktor pętlowy zapewnia lepsze mieszanie i sprzyja dyfuzji reagentów, a także poprawia wymianę ciepła. Z kolei zastosowanie reaktora mikrokanałowego umożliwia łatwiejszą automatyzację procesu.

Proces chlorowania może przebiegać w trybie periodycznym lub ciągłym. *CN112723987A* wskazuje, że proces periodyczny i ciągły nie są pozbawione wad. Według twórców powyższego patentu w przypadku procesu periodycznego jest to duże zużycie surowca, słaby efekt wymiany ciepła, niska wydajność i niski poziom bezpieczeństwa. Natomiast w przypadku procesu ciągłego jest to słaba wydajność wymiany masy i ciepła oraz brak możliwości dokładnego kontrolowania szybkości reakcji, co skutkuje złożonymi składnikami otrzymanej chlorowanej cieczy, a co za tym idzie utrudnioną separacją i zwiększeniem kosztów produkcji. Dlatego szczególnie ważne jest, aby proces chlorowania przebiegał z możliwie dużą wymianą masy i ciepła oraz możliwie optymalnie sterować składem mieszaniny poreakcyjnej.

W wyniku chlorowania benzenu i/lub monochlorobenzenu w produkcji otrzymywana jest mieszanina izomeryczna dichloro-pochodnych, które muszą zostać rozdzielone i oczyszczone. Skład izomerycznej mieszaniny zależy w dużej mierze od rodzaju katalizatora i warunków reakcji chlorowania. W *US4300004* ujawniono proces rozdziału składający się z pięciu etapów. W pierwszym z nich oddestylowuje się mieszaninę PDCB i MDCB, które mają podobne temperatury wrzenia (172-174°C), a w reaktorze pozostaje ODCB (temp. wrzenia 180°C). Następnie destylat jest schładzany najpierw do temperatury 10-40°C, dzięki czemu można oddzielić PDCB w fazie stałej, a potem jeszcze od -40°C do -5°C, co skutkuje oddzieleniem od cieczy drugiej fazy stałej PDCB. W kolejnych etapach destyluje się jeszcze pozostałą ciecz pokryształacyjną w celu usunięcia śladów MDCB, otrzymując w destylacie mieszaninę izomeryczną. Ponieważ różnica w temperaturach wrzenia każdego z izomerów jest bardzo mała, to konwencjonalny sposób destylacji pozwala jedynie rozdzielić mieszaninę na dwie części: ODCB (produkt denny) i PDCB/MDCB (destylat).

Jak już podkreślono wcześniej taki sposób prowadzenia rozdziału izomerów dichlorobenzenu skutkuje wytworzeniem ciężkich frakcji a tym samym obniżeniem wydajności procesu i uniemożliwieniem skutecznego zawrotu drogiego katalizatora.

Twórcy *EP045172A* proponują destylację ekstrakcyjną. Sposób ten często wymaga drogich ekstrahentów, np. węglanu alkilenu, a rozdział MDCB i PDCB nie jest zadowalający. Z kolei sulfonowanie lub bromowanie mieszaniny PDCB/ODCB może bardzo łatwo przekształcić MDCB w sulfo- lub bromo-DCB, co ułatwia oddzielenie od nieprzereagowanego PDCB. Ten sposób ma tę wadę, że desulfonowanie lub debromowanie musi być prowadzone w sposób ciągły w celu ponownego pozyskania MDCB (*KR100352539B1*, *DE3617137A*).

Krystalizacja i destylacja mogą być łączone (*DE2855940B1*) w celu zwiększenia zawartości MDCB aż do mieszaniny eutektycznej (ok. 85% wag. MDCB/ok. 15% wag. PDCB). Jednakże destylacja w tym przypadku jest jednak energochłonna i czasochłonna.

Zgodnie z *US4762955A* przez ochłodzenie produktu reakcji do temperatury od -20° do 10°C większość zawartego w nim PDCB wytrąca się w postaci kryształów, a przez filtrowanie otrzymanej w ten sposób zawiesiny krystalicznej większość PDCB jest usuwana w celu uzyskania surowego ODCB, składającego się zasadniczo 60-85% wag. ODCB, 15-40% wag. PDCB i 0,02-2% wag. MDCB. Następnie po oddestylowaniu z otrzymanego surowego ODCB izomerów PDCB i MDCB, otrzymuje się oczyszczony ODCB o składzie zasadniczo 80-99% wag. ODCB, 0,1-20% wag. PDCB i 0-1% wag. MDCB.

W *CN102976888A* ujawniono możliwość wydzielenia PDCB z mieszaniny reakcyjnej poprzez ciągłą krystalizację prowadzoną w układzie kotłów krystalizacyjnych połączonych szeregowo.

Problem ze stanu techniki

W praktyce przemysłowej, celem poprawy selektywności procesu chlorowania benzenu i/lub monochlorobenzenu za pomocą chloru gazowego, stosuje się układ katalityczny złożony z katalizatora (kwas Lewisa, np. FeCl_3 , SbCl_3 , AlCl_3) oraz kokatalizatora (ligand organiczny lub nieorganiczny, np. fenotiazyna i jej pochodne, pochodne ftalanowe). Pomimo wysokiej zdolności katalitycznej, stosowane kokatalizatory organiczne są z reguły drogie i mało dostępne na rynku, co sprawia, że używanie ich w wielkotonażowych procesach przemysłowych staje się nieekonomiczne. Ponadto ze względu na wysokie temperatury wrzenia i gęstości stosowanych kokatalizatorów organicznych, podczas rozdziału produktów reakcji, substancje te przechodzą do ciężkich frakcji, traktowanych jako odpad, co uniemożliwia ich odzysk i ponowny zawrót do procesu.

Dlatego też, ulepszenie procesu katalitycznego chlorowania benzenu i/lub monochlorobenzenu o skuteczny i wydajny sposób odzysku katalizatora jest kluczowym elementem dla polepszenia ekonomiki całego procesu.

Proces produkcyjny wytwarzania *para*-dichlorobenzenu przez chlorowanie benzenu i/lub monochlorobenzenu (MCB) cząsteczkami chloru w fazie ciekłej, katalizowany kwasem Lewisa (halogenkiem żelaza, glinu, antymonu lub siarki) i kokatalizatorem organicznym na bazie analogów fenotiazyny został ujawniony. Jednakże zasadniczym problemem w ww. procesie pozostaje zachowanie wysokiej selektywności otrzymywania *para*-dichlorobenzenu z jednoczesnym zmniejszeniem zużycia homogenicznego katalizatora/kokatalizatora poprzez jego odzysk w dalszych etapach procesu.

Zgodnie ze stanem wiedzy ujawnionym w *EP2351724B1*, stosowany w selektywnym chlorowaniu układ katalityczny trichlorek antymonu i/lub chlorek żelaza(III) oraz analog fenotiazyny, może zostać odzyskany w całości ze strumienia stanowiącego pozostałość po destylacji lub w części, a niezbędną resztę należy uzupełnić o świeży katalizator. Według autorów destylację prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym lub pod zmniejszonym ciśnieniem, stosuje się zwykłą destylację ciągłą lub okresową, prostą lub wieloetapową (stosunek stężeń katalizatora i kokatalizatora podczas destylacji jest opcjonalny, wynosi od 10 do 300 razy). Wadą niniejszego rozwiązania jest fakt, że w przypadku kiedy stężenie

odzyskiwanego układu katalitycznego jest niewystarczające, recykling przeprowadza się, gdy w pozostałościach cieczy wyczerpanej znajduje się duża ilość pożądanego produktu paradichlorobenzenu, przez co pogarsza się wydajność całej produkcji.

Ujawnione w powyższym zgłoszeniu patentowym informacje na temat możliwości odzysku i zawrotu do procesu układu katalitycznego są raczej ogólne, nie wyczerpują opisu potencjalnych etapów odzysku i paramentów z tym związanych, a poza tym twórcy skupiają się jedynie na wysokotemperaturowej obróbce cieczy poreakcyjnej, co jest obciążone dużym zużyciem energii, a w cieczy zawrotowej zawierającej katalizator mogą pojawiać się ciężkie frakcje (polimeryzacja) lub nawet ubytki masy samego katalizatora.

W prowadzonym procesie chlorowania benzeny i/lub monochlorobenzenu (MCB) w ramach opisywanego wynalazku, mimo znacznego zwiększenia udziału PDCB w strumieniu po reakcji i zachowaniu wysokiej selektywności PDCB do ODCB, stosowanie kokatalizatora homogenicznego chlorku N-karbonylofenotiazyny jest nieefektywne ekonomicznie. Wysoki koszt i problem z dostępnością wykorzystywanego kokatalizatora organicznego chlorku N-karbonylofenotiazyny sprawia, że jedynie skuteczny i wydajny sposób jego odzysku, zawrotu do reaktora oraz ponownego wykorzystania w procesie produkcyjnym poprawi opłacalność całej produkcji.

Nieoczekiwanie okazało się, że stosowany w chlorowaniu układ katalityczny można efektywnie odzyskać i zawrócić do procesu, przy czym jest on w stanie nadal wysokoselektywnie katalizować proces otrzymywania PDCB.

Cel wynalazku

Dlatego też, celem obecnego wynalazku jest sposób otrzymywania paradichlorobenzenu w procesie selektywnego katalitycznego chlorowania mieszaniny benzen/monochlorobenzen ulepszony o odzysk układu katalitycznego i jego zawrót do procesu w celu ponownego wykorzystania.

Ujawnienie istoty wynalazku

Zgodnie z obecnym wynalazkiem, przedmiot wynalazku stanowi sposób selektywnego otrzymywania paradichlorobenzenu z ulepszonym odzyskiem układu katalitycznego,

obejmujący chlorowanie benzeny i/lub monochlorobenzenu chlorem cząsteczkowym w obecności układu katalitycznego zawierającego trichlorek antymonu jako katalizator i chlorek N-karbonylofenotiazyny jako kokatalizator organiczny, charakteryzujący się tym, że

- (a) chlorowaniu poddaje się mieszaninę reakcyjną złożoną ze świeżego wsadu surowców oraz strumieni uzyskanych w wyniku zawrotu frakcji nieprzereagowanych surowców wraz z odzyskiem układu katalitycznego, a następnie
- (b) prowadzi się odzysk układu katalitycznego poprzez rozdzielenie otrzymanej w (a) świeżej mieszaniny poreakcyjnej w następujących etapach:
 - (I) oddestylowanie pod zmniejszonym ciśnieniem ze świeżej mieszaniny poreakcyjnej lekkich frakcji obejmujących nieprzereagowany benzen i/lub monochlorobenzen;
 - (II) krystalizację pożądanego paradichlorobenzenu z odbiorem paradichlorobenzenu jako strumienia czystego produktu; po czym
 - (III) zawrót uzyskanej cieczy macierzystej zawierającej układ katalityczny oraz frakcję nieprzereagowanych surowców benzeny i/lub monochlorobenzenu z (I).

Korzystnie, w etapie (a) tego sposobu zapewnia się mieszaninę reakcyjną złożoną z jednolitej mieszaniny świeżego wsadu surowców zawierającego benzen i/lub monochlorobenzen oraz

frakcji nieprzereagowanych surowców wraz z odzyskanym układem katalitycznym, dostarczając ją jako homogeniczną bezpośrednio do reaktora.

Korzystnie, w etapie (a) tego sposobu stosuje się układ katalityczny w ilości: 0,1% wag. trichloru antymonu względem całkowitej masy mieszaniny reakcyjnej.

Korzystnie, w etapie (a) tego sposobu stosuje się mieszaninę reakcyjną zawierającą benzen i/lub monochlorobenzen o objętości w stosunku 0-75% obj. benzenu i 25-100% obj. monochlorobenzenu, korzystniej stosuje się 0-25% obj. benzenu i 75-100% obj. monochlorobenzenu.

Korzystnie, w etapie (a) tego sposobu proces chlorowania prowadzi się w zakresie temperatury od 50 do 70°C, korzystniej w temperaturze 60°C.

Korzystnie, w etapie (a) tego sposobu stosuje się chlorek N-karbonylofenotiazyny do trichloru antymonu w stosunku molowym 0,5-1,5:1, korzystnie w stosunku molowym 1:1.

Korzystnie, w etapie (a) tego sposobu stosuje się uzupełnienie układu katalitycznego w zależności od ilości odzyskanego trichloru antymonu i chlorku N-karbonylofenotiazyny.

Korzystnie, w etapie (a) tego sposobu jako odzysk do zawrócenia stosuje się roztwór macierzysty z (III) zawierający układ katalityczny, korzystniej w ilościach powyżej 55% katalizatora i powyżej 60% kokatalizatora, w stosunku do ilości wsadowej.

Korzystnie, w etapie (a) mieszaninę reakcyjną uzupełnia się o świeżą porcję surowców stanowiących benzen i/lub monochlorobenzen i ewentualnie świeżą porcję układu katalitycznego do odzysku z etapu (b).

Korzystnie, w etapie (a) wprowadza się do reaktora gazowy chlor pod ciśnieniem 0,1-5 bar, korzystniej 0,3-1 bar, a najkorzystniej 0,4-0,5 bar.

Korzystnie, w etapie (a) tego sposobu proces chlorowania prowadzi się przez 4-15h, korzystnie 6-10 h.

Korzystnie, w etapie (b) tego sposobu stosuje się trzyetapowy proces rozdzielania obejmujący destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, krystalizację, najkorzystniej krystalizację ze stopu, i filtrację, przy jednoczesnym zachowaniu wysokoselektywnej zdolności katalitycznej wyżej wymienionego układu katalitycznego.

Korzystnie, etap destylacji (I) dla benzenu prowadzi się w warunkach próżni 0-1000 mbar, korzystniej 120-180 mbar, a najkorzystniej 140-145 mbar – co daje temp. wrzenia 45-50°C i/lub dla monochlorobenzenu prowadzi się w warunkach próżni 0-1000 mbar; korzystniej 60-100 mbar, a najkorzystniej 80-90 mbar – co daje temp. wrzenia 55-60°C.

Korzystnie, w etapie (II) tego sposobu stosuje się krystalizację pożądanego paradichlorobenzenu z odbiorem paradichlorobenzenu jako strumienia czystego produktu w postaci krystalicznej albo w postaci stopu.

Korzystnie, w etapie (II) tego sposobu stosuje się krystalizację polegającą na powolnym obniżaniu temperatury w tempie 0,1-5°C/min, korzystnie 0,1-1°C/min; a najkorzystniej 0,2-0,3°C/min, przy jednoczesnym powolnym mieszaniu w zakresie 20-100 obrotów/minutę, a najkorzystniej 50-60 obrotów/minutę.

Korzystnie, w etapie (III) tego sposobu zwraca się do ponownego wykorzystania w (a) ciecz macierzystą uzyskaną w wyniku filtracji.

Korzystnie, sposób według wynalazku, prowadzi się w reaktorze periodycznym, ciągłym albo w reaktorze rurowym, mikrokanałowym, przelewowym z mieszadłem mechanicznym, reaktorze typu „bubble column”, reaktorze obiegowym typu „loop-reactor” lub w

jakichkolwiek innych typach reaktorów.

Korzystnie, w etapie (a) tego sposobu w miejsce trichloru antymonu można zastosować inny kwas Lewisa obejmujący chlorek żelaza, chlorek glinu, chlorek magnezu i chlorek cynku, korzystnie chlorek żelaza albo chlorek glinu.

Korzyści i skutki wynalazku

Zastosowanie wydajnego sposobu odzysku i zawrotu użytego układu katalitycznego, tj. katalizatora (trichlorek antymonu) i kokatalizatora (chlorek N-karbonylofenotiazyny) poprzez kilkietapowy proces rozdziału obejmujący destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, krystalizację i filtrację, przy jednoczesnym zachowaniu wysokoselektywnej zdolności katalitycznej wyżej wymienionego układu katalitycznego jest efektywne ekonomicznie.

Szczegółowy opis wynalazku

Niniejszy wynalazek jest przedstawiony na poniższych przykładach wykonania z użyciem reaktora i absorbera, gdzie

FIG. 1 przedstawia reaktor stosowany zgodnie ze sposobem według wynalazku, gdzie

- 1 – linia dozowania chloru/azotu połączona z grzybkiem do barbotażu (rurka PTFE o średnicy 6 mm)
- 2 – termopara
- 3 – próbnik
- 4 – wejście medium grzewczego z termostatu (woda)
- 5 – wyjście medium grzewczego do termostatu (woda)
- 6 – linia gazów odlotowych HCl i ewentualnie Cl₂ - wyjście (rurka PTFE o śr. 12 mm)
- 7 – wejście medium grzewczego z termostatu (olej silikonowy)
- 8 – wyjście medium grzewczego do termostatu (olej silikonowy)
- 9 – króciec denny spustowy
- 10 – reaktor szklany z kopułą o poj. 2 l.

FIG. 2 przedstawia absorber stosowany zgodnie ze sposobem według wynalazku, gdzie

- 11 – kolba szklana o poj. 1-6 l (zależnie od długości eksperymentu)
- 12 – kolumna absorbera wypełniona silikazelem
- 13 – chłodnica absorbera
- 14 – próbnik
- 15 – linia gazów odlotowych HCl, ew. Cl₂ - wejście (rurka PTFE o śr. 12 mm)
- 16 – pompa membranowa
- 17 – wejście medium chłodzącego do układu kolumna absorbcyjna+chłodnia absorbera z termostatu (woda)
- 18 – wyjście medium chłodzącego z układu kolumna absorbcyjna+chłodnia absorbera do termostatu (woda)
- 19 – linia gazów odlotowych szczątkowych do wentylacji - wyjście (rurka PTFE o śr. 12 mm).

Przykłady wykonania wynalazku

Zgodnie z wynalazkiem zastosowano następujące surowce:

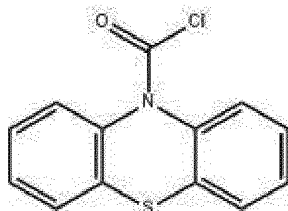
- chlor: czystość - min. 99,8% (chlor N28); pochodzenie - Air Liquide
- benzen: czystość - min. 99,9%; pochodzenie - Wydział Produkcji Chlorobenzenu, Kompleks Chloru, PCC Rokita SA

- chlorobenzen: czystość - min. 99,9%; pochodzenie - Wydział Produkcji Chlorobenzenu, Kompleks Chloru, PCC Rokita SA
- trichlorek antymonu: czystość - cz.d.a; pochodzenie - Chempur
- chlorek N-karbonylofenotiazyny: czystość - min. 97%; pochodzenie - Finetech Industry Ltd. (Chiny)
- ług sodowy: stęż. 50%, pochodzenie - Wydział Produkcji Chloru, Kompleks Chloru, PCC Rokita SA

Ogólny przykład wykonania

Zgodnie z wynalazkiem, mieszanina reakcyjna zawierająca benzen i monochlorobenzen o objętości 1400 ml (1,4 l) była przygotowywana w stosunku 0-75% obj. benzenu i 25-100% obj. monochlorobenzenu (przy czym najkorzystniej 0-25% obj. benzenu i 75-100% obj. monochlorobenzenu).

Do mieszaniny reakcyjnej wprowadzany był układ katalityczny: trichlorek antymonu (Nr CAS 10025-91-9) – katalizator nieorganiczny, tzw. kwas Lewisa oraz chlorek N-karbonylofenotiazyny (Nr CAS 18956-87-1) – kokatalizator organiczny (Schemat 3).



Schemat 3. Kokatalizator organiczny: chlorek N-karbonylofenotiazyny

Układ katalityczny wprowadzany był w ilości: 0,1% wag. SbCl_3 względem masy mieszaniny reakcyjnej oraz chlorek N-karbonylofenotiazyny w stosunku molowym 0,5-1,5:1 mol kwasu Lewisa (najkorzystniej kokatalizator organiczny w stosunku molowym 1:1 mol kwasu Lewisa).

Mieszanina reakcyjna wraz z rozpuszczonym układem katalitycznym, po uprzednim intensywnym wymieszaniu mieszadłem magnetycznym przez ok. 20 min, zostaje wprowadzona do reaktora periodycznego (FIG. 1, nr 10) i jest barbotowana azotem wprowadzanym do reaktora za pomocą teflonowego „grzybka” (FIG. 1, nr 1) przez 30-45 min, przy przepływie azotu 30 l/h i ciśnieniu 0,5 bar, w celu pozbycia się śladowych ilości wilgoci i tlenu atmosferycznego z cieczy wprowadzonej do reaktora oraz lepszego wymieszania. Reaktor jest termostatowany (FIG. 1, nr 7-8) w 60°C – temperatura prowadzenia procesu. Następnie wprowadzany był gazowy chlor (czystość min. 99,8%) pod ciśnieniem 0,1-5 bar (korzystnie 0,3-1 bar; najkorzystniej 0,4-0,5 bar) i przy przepływie 8-25 l/h (najkorzystniej 10-12,5 l/h). Proces chlorowania był prowadzony przez 4-15 h, korzystnie 6-10 h.

W trakcie procesu, jako produkt uboczny wydzielą się gazowy chlorowódor, który poprzez chłodnicę (FIG. 1, nr 6) i linię wykonaną z teflonu (FIG. 2, nr 15) trafia do absorbera (FIG. 2, nr 11) o pojemności 1-6 l (w zależności od prowadzonego procesu), wypełnionego ługiem sodowym o stęż. 10-20% (w zależności od prowadzonego procesu), w celu neutralizacji. Absorber posiada wewnętrzny obieg ługu, w którym ług przemieszcza się przy przepływie 5,50 l/h (FIG. 2, nr 16).

Bezbarwna mieszanina reakcyjna benzen i monochlorobenzen po dodaniu układu

katalitycznego przyjmuje zielonkawy odcień. Już po wprowadzeniu pierwszych porcji chloru barwa mieszaniny zmienia się na brunatną, a potem od brunatnej do czarnej w zależności od ilości zadozowanego chloru (czasu chlorowania). Najprawdopodobniej jest to związane z powstawaniem aktywnego kompleksu katalitycznego pomiędzy SbCl_3 a chlorkiem N-karbonylofenotiazyny, które jest inicjowane przez kontakt wyżej wymienionej substancji z chlorem.

Selektywność katalizatora w przeprowadzonych eksperymentach obliczano na podstawie końcowych wartości stężeń procentowych paradichlorobenzenu i ortodichlorobenzenu według wzorów:

a/ $(\text{paradichlorobenzen} * 100\%) / (\text{paradichlorobenzen} + \text{ortodichlorobenzen})$, oraz

b/ $\text{paradichlorobenzen} / \text{ortodichlorobenzen}$.

Mieszanina poreakcyjna zawiera: benzen i/lub monochlorobenzen (nieprzereagowane substraty); paradichlorobenzenu i ortodichlorobenzenu (produkty główne); układ katalityczny „trichlorek antymonu-chlorek N-karbonylofenotiazyny” oraz ewentualnie śladowe ilości metadichlorobenzenu oraz trichlorobenzenu. Zgodnie z wynalazkiem opracowano wydajny sposób odzysku wymienionego układu katalitycznego z mieszaniny poreakcyjnej. Sposób ten obejmuje trzy etapy:

I/ Destylacja pod obniżonym ciśnieniem z mieszaniny poreakcyjnej lekkich frakcji nieprzereagowanych substratów, tj. benzenu (próżnia 0-1000 mbar; korzystnie 120-180 mbar; najkorzystniej 140-145 mbar – co daje temp. wrzenia 45-50°C) i/lub monochlorobenzenu (próżnia 0-1000 mbar; korzystnie 60-100 mbar; najkorzystniej 80-90 mbar – co daje temp. wrzenia 55-60°C).

II/ Krystalizacja paradichlorobenzenu z cieczy poreakcyjnej i odbiór czystego produktu w postaci krystalicznej lub w postaci stopu.

III/ Zawrót do ponownego chlorowania: (i) cieczy macierzystej („mother liquor”) uzyskanej na etapie krystalizacji, która zawiera układ katalityczny oraz (ii) nieprzereagowanych substratów – benzenu i/lub monochlorobenzenu, odzyskanych w pierwszym etapie, a także uzupełnienie układu procesowego o świeżą porcję surowców (benzen i/lub monochlorobenzen) i ewentualnie uzupełnienie strat katalizatora.

Odzyskany i zawrócony układ katalityczny [w ilościach powyżej 55% katalizatora i powyżej 60% kokatalizatora w stosunku do ilości wsadowej] jest w stanie nadal wysokoselektywnie katalizować proces otrzymywania PDCB.

Przykład 1 (według wynalazku)

Do 1400 ml mieszaniny benzen/monochlorobenzen (w stosunku objętościowym 75%/25%) wprowadzano 0,1% SbCl_3 oraz chlorek N-karbonylofenotiazyny w stosunku 1/1 mol z trichlorkiem antymonu. Po intensywnym wymieszaniu przez ok. 20 min ciecz uzyskała barwę lazurową (seledynową) i pozostała klarowna. Po wprowadzeniu cieczy procesowej do reaktora i uzyskaniu temperatury 60°C przystąpiono do dozowania chloru z szybkością 12,5 l/h, pod ciśnieniem 0,5 bar. Chlorowanie prowadzono przez 6 h. Mieszanina procesowa w kontakcie z chlorem zmieniała barwę z lazurowej na bordową (do czarnej), pozostając przy tym klarowna.

Otrzymano: benzen 49,6% wag.; monochlorobenzen 47,1% wag.; paradichlorobenzen 2,6% wag.; metadichlorobenzen <0,1% wag.; ortodichlorobenzen 0,6% wag.

Obliczona selektywność paradichlorobenzen/ortodichlorobenzen: 81,25% (4,33).

Przykład 2 (według wynalazku)

Do 1400 ml mieszaniny benzen/monochlorobenzen (w stosunku objętościowym 25%/75%) wprowadzano 0,1% SbCl_3 oraz chlorek N-karbonylofenotiazyny w stosunku 1/1 mol z trichlorkiem antymonu. Po intensywnym wymieszaniu przez ok. 20 min ciecz uzyskała barwę lazurową (seledynową) i pozostała klarowna. Po wprowadzeniu cieczy procesowej do reaktora i uzyskaniu temperatury 60°C przystąpiono do dozowania chloru z szybkością 12,5 l/h, pod ciśnieniem 0,5 bar. Chlorowanie prowadzono przez 6 h. Mieszanina procesowa w kontakcie z chlorem zmieniła barwę z lazurowej na bordową (do czarnej), pozostając przy tym klarowna.

Otrzymano: benzen 8,9% wag.; monochlorobenzen 79,5% wag.; paradichlorobenzen 9,4% wag.; metadichlorobenzen <0,1% wag.; ortodichlorobenzen 2,0% wag.

Obliczona selektywność paradichlorobenzen/ortodichlorobenzen: 82,46% (4,70).

Przykład 3 (według wynalazku)

Warunki takie jak w Przykładzie 2, z tym że szybkość dozowania chloru zwiększono do 25 l/h.

Otrzymano: benzen 3,9% wag.; monochlorobenzen 73,4% wag.; paradichlorobenzen 18,5% wag.; metadichlorobenzen <0,1% wag.; ortodichlorobenzen 3,9% wag.

Obliczona selektywność paradichlorobenzen/ortodichlorobenzen: 82,59% (4,74).

Przykład 4 (według wynalazku)

Warunki takie jak w Przykładzie 2, z tym że chlorek N-karbonylofenotiazyny wprowadzono w stosunku 1,5/1 mol z trichlorkiem antymonu.

Otrzymano: benzen 8,1% wag.; monochlorobenzen 79,4% wag.; paradichlorobenzen 10,1% wag.; metadichlorobenzen <0,1% wag.; ortodichlorobenzen 2,2% wag.

Obliczona selektywność paradichlorobenzen/ortodichlorobenzen: 82,11% (4,59).

Przykład 5 (według wynalazku)

Warunki takie jak w Przykładzie 2, z tym że chlorek N-karbonylofenotiazyny wprowadzono w stosunku 0,5/1 mol z trichlorkiem antymonu.

Otrzymano: benzen 9,0% wag.; monochlorobenzen 79,8% wag.; paradichlorobenzen 9,0% wag.; metadichlorobenzen <0,1% wag.; ortodichlorobenzen 2,0% wag.

Obliczona selektywność paradichlorobenzen/ortodichlorobenzen: 81,82% (4,50).

Przykład 6 (według wynalazku)

Do 1400 ml monochlorobenzenu wprowadzano 0,1% SbCl_3 oraz chlorek N-karbonylofenotiazyny w stosunku 1/1 mol z trichlorkiem antymonu. Po intensywnym wymieszaniu przez ok. 20 min ciecz uzyskała barwę lazurową (seledynową) i pozostała klarowna. Po wprowadzeniu cieczy procesowej do reaktora i uzyskaniu temperatury 60°C przystąpiono do dozowania chloru z szybkością 12,5 l/h, pod ciśnieniem 0,5 bar. Chlorowanie prowadzono przez 6 h. Mieszanina procesowa w kontakcie z chlorem zmieniła barwę z lazurowej na bordową (do czarnej), pozostając przy tym klarowna.

Otrzymano: monochlorobenzen 75,4% wag.; paradichlorobenzen 20,2% wag.; metadichlorobenzen <0,1% wag.; ortodichlorobenzen 4,2% wag.

Obliczona selektywność paradichlorobenzen/ortodichlorobenzen: 82,79% (4,81).

Przykład 7 (według wynalazku)

Warunki takie jak w Przykładzie 6, z tym że szybkość dozowania chloru zwiększono do 25 l/h.

Otrzymano: monochlorobenzen 68,5% wag.; paradichlorobenzen 25,9% wag.;

metadichlorobenzen <0,1% wag.; ortodichlorobenzen 5,4% wag.

Obliczona selektywność paradichlorobenzen/ortodichlorobenzen: 82,75% (4,80).

Przykład 8 (według wynalazku)

Warunki takie jak w Przykładzie 6, z tym że chlorek N-karbonylofenotiazyny wprowadzono w stosunku 1,5/1 mol z trichlorkiem antymonu.

Otrzymano: monochlorobenzen 74,1% wag.; paradichlorobenzen 21,3% wag.; metadichlorobenzen <0,1% wag.; ortodichlorobenzen 4,4% wag.

Obliczona selektywność paradichlorobenzen/ortodichlorobenzen: 82,88% (4,84).

Przykład 9 (według wynalazku)

Warunki takie jak w Przykładzie 6, z tym że chlorek N-karbonylofenotiazyny wprowadzono w stosunku 0,5/1 mol z trichlorkiem antymonu.

Otrzymano: monochlorobenzen 75,9% wag.; paradichlorobenzen 19,7% wag.; metadichlorobenzen <0,1% wag.; ortodichlorobenzen 4,1% wag.

Obliczona selektywność paradichlorobenzen/ortodichlorobenzen: 82,77% (4,80).

Przykład 10 (według wynalazku)

Warunki takie jak w Przykładzie 2, z tym że czas chlorowania wydłużono do 10 h.

Otrzymano: benzen 6,2% wag.; monochlorobenzen 76,9% wag.; paradichlorobenzen 13,8% wag.; metadichlorobenzen <0,1% wag.; ortodichlorobenzen 2,9% wag.; trichlorobenzeny <0,1% wag.; chlorek N-karbonylofenotiazyny 900 ppm; antymon 520 ppm.

Obliczona selektywność paradichlorobenzen/ortodichlorobenzen: 82,63% (4,76).

Przykład 11 (według wynalazku)

Warunki takie jak w Przykładzie 6, z tym że czas chlorowania wydłużono do 9 h.

Otrzymano: monochlorobenzen 68,1% wag.; paradichlorobenzen 26,3% wag.; metadichlorobenzen 0,1% wag.; ortodichlorobenzen 5,5% wag.; trichlorobenzeny 0,1% wag.; chlorek N-karbonylofenotiazyny 933 ppm; antymon 550 ppm.

Obliczona selektywność paradichlorobenzen/ortodichlorobenzen: 82,70% (4,78).

Przykład 12a (według wynalazku)

Używając połowy objętości cieczy poreakcyjnej z Przykładu 11 przeprowadzono odzysk układu katalitycznego według metody stanowiącej przedmiot niniejszego wynalazku. W tym celu oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem frakcję nieprzereagowanego monochlorobenzenu pod ciśnieniem 80-90 mbar i temp. wrzenia 55-60°C, a ciecz wyczerpaną przeniesiono do kriostatu, gdzie w tempie 0,2°C/min obniżano temperaturę w zakresie od 20°C do -10°C, jednocześnie mieszając mieszadłem mechanicznym z prędkością 50-60 obr./min. Uzyskaną w ten sposób fazę krystaliczną PDCB oddzielono od cieczy macierzystej za pomocą filtra ciśnieniowego o dł. 20 cm i śr. 4,5 cm. Ciecz macierzysta zawierająca odzyskany układ katalityczny została wykorzystana w powtórnym chlorowaniu (Przykład 12a).

Stoień odzysku katalizatora obliczono ze wzoru:

*(masa odzyskanego katalizatora*100%)/początkowo masa katalizatora*

Obliczony stopień odzysku trichlorku antymonu 58%.

Obliczony stopień odzysku chlorku N-karbonylofenotiazyny 71%.

Kokatalizator organiczny ulega w trakcie procesu częściowemu chlorowaniu, dlatego w celu obliczenia stopnia odzysku, jego masę przeliczono na masę cząsteczki nieschlorowanej.

Przykład 12b (według wynalazku)

Ciecz macierzystą (158 ml) i nieprzereagowany monochlorobenzen (386 ml) z **Przykładu 12a** zawrócono do procesu i uzupełniono o odpowiednią świeżą porcję monochlorobenzenu (856 ml) i układu katalitycznego (katalizator 0,3042 g; kokatalizator 0,2410 g), po czym przeprowadzono chlorowanie w warunkach takich jak w **Przykładzie 11**.

Otrzymano: monochlorobenzen 54,7% wag.; paradichlorobenzen 36,3% wag.; metadichlorobenzen 0,1% wag.; ortodichlorobenzen 8,2% wag.; trichlorobenzeny 0,1% wag.; chlorek N-karbonylofenotiazyny 940 ppm; antymon 510 ppm.

Obliczona selektywność paradichlorobenzen/ortodichlorobenzen: 81,57% (4,43).

Przykład 13a (referencyjny)

Używając połowy objętości cieczy poreakcyjnej z **Przykładu 11** przeprowadzono odzysk układu katalitycznego za pomocą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem według *EP2351724B1*, oddzielając od cieczy poreakcyjnej frakcję nieprzereagowanego monochlorobenzenu oraz frakcję paradichlorobenzenu, który krzepł w odbieralniku. Uzyskana ciecz wyczerpana zawierała układ katalityczny oraz ortodichlorobenzen. Stężenie frakcji ciężkich (TCB) 1% wag..

Obliczony stopień odzysku trichloru antymonu 22%.

Obliczony stopień odzysku chlorku N-karbonylofenotiazyny 60%.

Kokatalizator organiczny ulega w trakcie procesu częściowemu chlorowaniu, dlatego w celu obliczenia stopnia odzysku, jego masę przeliczono na masę cząsteczki nieschlorowanej.

Przykład 13b (referencyjny)

Ciecz wyczerpaną (10 ml) i nieprzereagowany monochlorobenzen (447 ml) z **Przykładu 13a** zawrócono do procesu i uzupełniono o odpowiednią świeżą porcję monochlorobenzenu (943 ml) i układu katalitycznego (katalizator 0,5649 g; kokatalizator 0,3324 g), po czym przeprowadzono chlorowanie w warunkach takich jak w **Przykładzie 11**.

Otrzymano: monochlorobenzen 53,4% wag.; paradichlorobenzen 38,6% wag.; metadichlorobenzen 0,1% wag.; ortodichlorobenzen 7,9% wag.; trichlorobenzeny 0,1% wag.; chlorek N-karbonylofenotiazyny 903 ppm; antymon 535 ppm.

Obliczona selektywność paradichlorobenzen/ortodichlorobenzen: 83,01% (4,88).

Dyskusja wyników

Dokumenty ze stanu techniki (*EP0126669B1* i *EP2351724B1*) zwracają uwagę na fakt, że układy katalityczne z fenotiazynami prowadzą do bardzo dobrej selektywności otrzymywania PDCB (powyżej 80%) w procesie chlorowania benzenu i/lub monochlorobenzenu. Natomiast dobra stabilność wyżej wymienionego kokatalizatora umożliwia oddzielenie go od mieszaniny poreakcyjnej. Wspomniane patenty (*EP0126669B1* i *EP2351724B1*) przewidują jednak rozdział poprzez głęboką destylację, co zgodnie z **Przykładem 13a** według obecnego wynalazku generuje powstawanie pochodnych chloroorganicznych w postaci ciężkich frakcji ograniczających efektywność zawrotu kokatalizatora.

Dodatkowym problemem znanym ze stanu techniki, np. *WO2007017900A2*, jest tworzenie się wykrywalnej ilości MDCB, który utrudnia rozdział PDCB z mieszaniny poreakcyjnej, co zgodnie z obecnym wynalazkiem zostało praktycznie wyeliminowane (MDCB jest nieobecny

lub jego stężenie nie przekracza 0,1%).

Prezentowany w niniejszym opisie wynalazek przewiduje odzysk, zawrót do reaktora oraz ponowne wykorzystanie układu katalizatora w procesie produkcyjnym przy wykorzystaniu zoptymalizowanej sekwencji procesów jednostkowych, a mianowicie:

- (I) oddestylowanie próżniowe ze świeżej mieszaniny poreakcyjnej lekkich frakcji (benzen, chlorobenzen), a następnie
- (II) przeprowadzenie krystalizacji produktu (najkorzystniej metodą krystalizacji ze stopu) i
- (III) zawrót roztworu macierzystego zawierającego katalizator z kokatalizatorem oraz ew. nieprzereagowanego benzenu i/lub monochlorobenzenu.

Taki sposób prowadzenia procesu w znacznym stopniu ogranicza zużycie energii, ale przede wszystkim hamuje niepożądane procesy tworzenia się frakcji ciężkich podczas głębokiej destylacji mieszaniny poreakcyjnej. Dodatkową zaletą jest możliwość zawrotu katalizatora w formie niskolepkiej cieczy, łatwo mieszającej się ze świeżym wsadem. Wszystkie powyższe cechy przekładają się w bardzo istotnym stopniu na efektywność i ekonomikę procesu.

Ponadto bardzo korzystne w ww. przypadku jest zastosowanie w etapie (ii) krystalizacji ze stopu. Pozwala ona maksymalnie wykorzystać zalety krystalizacji, jako techniki niskotemperaturowej i zminimalizować zużycie energii oraz stopień powstawania frakcji ubocznych, jak to ma miejsce w przypadku technik wysokotemperaturowych, np. destylacji. Fundamentem krystalizacji ze stopu jest odzyskanie czystego produktu krystalicznego ze stopionego koncentratu i oddzielenie go od cieczy macierzystej zawierającej zanieczyszczenia (*Melt Crystallization Technology*, G.F. Arkenbout, Technomic, 1995, ISBN 1-56676-181-6).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób selektywnego otrzymywania paradichlorobenzenu z ulepszonym odzyskiem układu katalitycznego,

obejmujący chlorowanie benzenu i/lub monochlorobenzenu chlorem cząsteczkowym w obecności układu katalitycznego zawierającego trichlorek antymonu jako katalizator i chlorek N-karbonylofenotiazyny jako kokatalizator organiczny, **znamienny tym, że**

- (a) chlorowaniu poddaje się mieszaninę reakcyjną złożoną ze świeżego wsadu surowców oraz strumieni uzyskanych w wyniku zawrotu frakcji nieprzereagowanych surowców wraz z odzyskiem układu katalitycznego, a następnie
 - (b) prowadzi się odzysk układu katalitycznego poprzez rozdzielanie otrzymanej w (a) świeżej mieszaniny poreakcyjnej w następujących etapach:
 - (I) oddestylowanie pod zmniejszonym ciśnieniem ze świeżej mieszaniny poreakcyjnej lekkich frakcji obejmujących nieprzereagowany benzen i/lub monochlorobenzen;
 - (II) krystalizację pożądanego paradichlorobenzenu z odbiorem paradichlorobenzenu jako strumienia czystego produktu; po czym
 - (III) zawrót uzyskanej cieczy macierzystej zawierającej układ katalityczny oraz frakcję nieprzereagowanych surowców benzenu i/lub monochlorobenzenu z (I).
2. Sposób według zastrzeżenia 1, zamienny tym, że w etapie (a) tego sposobu zapewnia się mieszaninę reakcyjną złożoną z jednolitej mieszaniny świeżego wsadu surowców zawierającego benzen i/lub monochlorobenzen oraz frakcji nieprzereagowanych surowców wraz z odzyskanym układem katalitycznym, dostarczając ją jako homogeniczną bezpośrednio do reaktora.
 3. Sposób według dowolnego z zastrzeżeń 1 albo 2, zamienny tym, że w etapie (a) tego sposobu stosuje się układ katalityczny w ilości: 0,1% wag. trichloru antymonu względem masy mieszaniny reakcyjnej.
 4. Sposób według dowolnego z zastrzeżeń 1-3, zamienny tym, że w etapie (a) tego sposobu stosuje się mieszaninę reakcyjną zawierającą benzen i/lub monochlorobenzen o objętości w stosunku 0-75% obj. benzenu i 25-100% obj. monochlorobenzenu, korzystnie stosuje się 0-25% obj. benzenu i 75-100% obj. monochlorobenzenu.
 5. Sposób według dowolnego z zastrzeżeń 1-4, zamienny tym, że w etapie (a) tego sposobu proces chlorowania prowadzi się w zakresie temperatury od 50 do 70°C, korzystnie w temperaturze 60°C.
 6. Sposób według dowolnego z zastrzeżeń 1-5, **znamienny tym, że** w etapie (a) tego sposobu stosuje się chlorek N-karbonylofenotiazyny do trichloru antymonu w stosunku molowym 0,5-1,5:1, korzystnie w stosunku molowym 1:1.
 7. Sposób według dowolnego z zastrzeżeń 1-6, **znamienny tym, że** w etapie (a) tego sposobu stosuje się uzupełnienie układu katalitycznego w zależności od ilości odzyskanego trichloru antymonu i chlorku N-karbonylofenotiazyny.
 8. Sposób według dowolnego z zastrzeżeń 1-7, **znamienny tym, że** w etapie (a) tego sposobu jako odzysk do zawrócenia stosuje się roztwór macierzysty z (III), korzystnie zawierający układ katalityczny w ilościach powyżej 55% katalizatora i powyżej 60% kokatalizatora, w stosunku do ilości wsadowej.
 9. Sposób według dowolnego z zastrzeżeń 1-8, **znamienny tym, że** w etapie (a) tego sposobu mieszaninę reakcyjną uzupełnia się o świeżą porcję surowców stanowiących benzen i/lub

monochlorobenzen i ewentualnie świeżą porcję układu katalitycznego do odzysku z etapu (b).

10. Sposób według dowolnego z zastrzeżeń 1-9, **znamienny tym, że** w etapie (a) tego sposobu wprowadza się do reaktora gazowy chlor pod ciśnieniem 0,1-5 bar, korzystnie 0,3-1 bar, a najkorzystniej 0,4-0,5 bar.
11. Sposób według dowolnego z zastrzeżeń 1-10, **znamienny tym, że** w etapie (a) tego sposobu proces chlorowania prowadzi się przez 4-15h, korzystnie 6-10 h.
12. Sposób według dowolnego z zastrzeżeń 1-11, **znamienny tym, że** w etapie (b) tego sposobu stosuje się trzyetapowy proces rozdziału obejmujący destylację pod zmniejszonym ciśnieniem, krystalizację, korzystnie krystalizację ze stopu, i filtrację, przy jednoczesnym zachowaniu wysokoselektywnej zdolności katalitycznej wyżej wymienionego układu katalitycznego.
13. Sposób według dowolnego z zastrzeżeń 1-12, **znamienny tym, że** etap destylacji (I) dla benzenu prowadzi się w warunkach próżni 0-1000 mbar, korzystnie 120-180 mbar, a najkorzystniej 140-145 mbar – co daje temp. wrzenia 45-50°C i/lub dla monochlorobenzenu prowadzi się w warunkach próżni 0-1000 mbar; korzystnie 60-100 mbar, a najkorzystniej 80-90 mbar – co daje temp. wrzenia 55-60°C.
14. Sposób według dowolnego z zastrzeżeń 1-13, **znamienny tym, że** w (II) tego sposobu stosuje się krystalizację pożądanego paradichlorobenzenu z odbiorem paradichlorobenzenu jako strumienia czystego produktu w postaci krystalicznej lub w postaci stopu.
15. Sposób według dowolnego z zastrzeżeń 1-14, **znamienny tym, że** w etapie (II) tego sposobu stosuje się krystalizację polegającą na powolnym obniżaniu temperatury w tempie 0,1-5°C/min, korzystnie 0,1-1°C/min; a najkorzystniej 0,2-0,3°C/min, przy jednoczesnym powolnym mieszaniu w zakresie 20-100 obrotów/minutę, a najkorzystniej 50-60 obrotów/minutę.
16. Sposób według dowolnego z zastrzeżeń 1-15, **znamienny tym, że** w etapie (III) tego sposobu zwraca się do ponownego wykorzystania w (a) ciecz macierzystą uzyskaną w wyniku filtracji.
17. Sposób według dowolnego z zastrzeżeń 1-16, **znamienny tym, że** prowadzi się go w reaktorze periodycznym, ciągłym albo w reaktorze rurowym, mikrokanałowym, przelewowym z mieszadłem mechanicznym, reaktorze typu „bubble column”, reaktorze obiegowym typu „loop-reactor” lub w jakichkolwiek innych typach reaktorów.
18. Sposób według dowolnego z zastrzeżeń 1-17, **znamienny tym, że** w etapie (a) tego sposobu w miejsce trichlorku antymonu można zastosować inny kwas Lewisa obejmujący chlorek żelaza, chlorek glinu, chlorek magnezu i chlorek cynku, korzystnie chlorek żelaza albo chlorek glinu.

Fig. 1

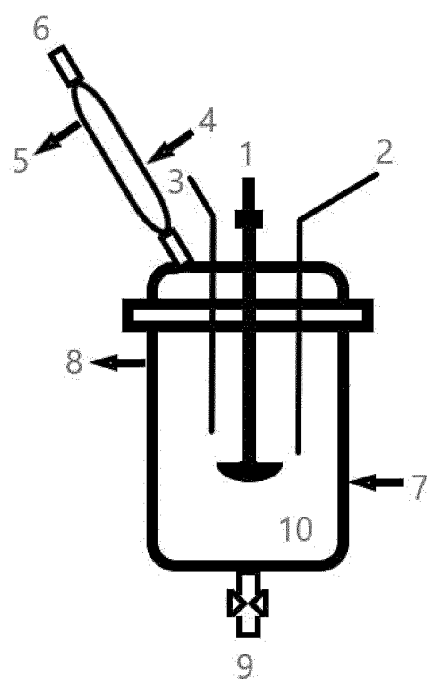
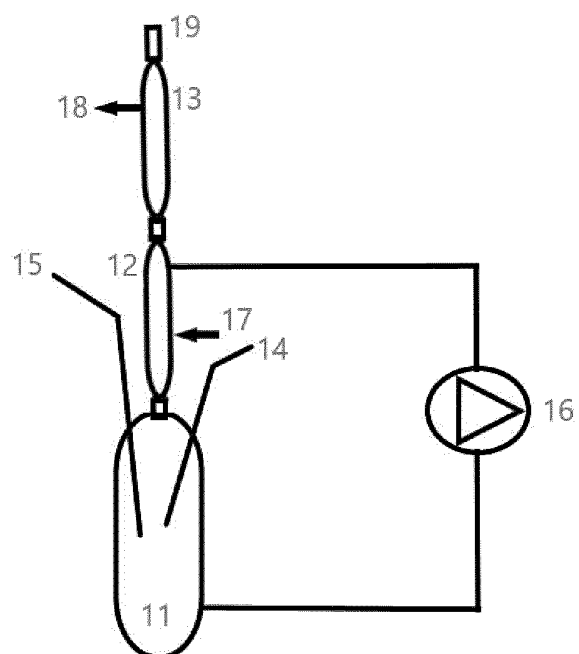


Fig. 2





URZĄD PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

al. Niepodległości 188/192
00-950 Warszawa, skr. poczt. 203
tel.: (+48) 22 579 05 55 | fax: (+48) 22 579 00 01
e-mail: kontakt@uprp.gov.pl | www.uprp.gov.pl

SPRAWOZDANIE O STANIE TECHNIKI DO ZGŁOSZENIA NR P.442737

Klasyfikacja zgłoszenia: C07C 17/12, C07C 25/08, B01J 31/18, B01J 31/22

Podklasy w których prowadzono poszukiwania: C07C17 C07C25 B01J31

Bazy komputerowe w których prowadzono poszukiwania: EPODOC WPI bazy UPRP

Kategoria dokumentu	Dokumenty - z podaną identyfikacją	Odniesienie do zastrz.
A	EP2351724 A1 (TOSOH CORP [JP]) 03-08-2011	18
A	JP2010100571 A (TOSOH CORP [JP]) 06-05-2010	1-18

☐ Dalszy ciąg wykazu dokumentów na następnej stronie

A – dokument określający ogólny stan techniki, który nie jest uważany za posiadający szczególne znaczenie,
E – dokument stanowiący wcześniejsze zgłoszenie lub patent, ale opublikowany w lub po dacie zgłoszenia,
L – dokument, który może poddawać w wątpliwość zastrzegane pierwszeństwo(-wa), lub przytoczony w celu ustalenia daty publikacji innego cytowanego dokumentu lub z innego szczególnego powodu,
O – dokument odnoszący się do ujawnienia ustnego przez zastosowanie, wystawienie lub ujawnienie w inny sposób,
P – dokument opublikowany przed datą zgłoszenia, ale później niż zastrzegana data pierwszeństwa,
T – dokument późniejszy, opublikowany po dacie zgłoszenia lub w dacie pierwszeństwa i niebędący w konflikcie ze zgłoszeniem, ale cytowany w celu zrozumienia zasad lub teorii leżących u podstaw wynalazku,
X – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za nowy lub nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument brany jest pod uwagę samodzielnie,
Y – dokument o szczególnym znaczeniu; zastrzegany wynalazek nie może być uważany za posiadający poziom wynalazczy, jeżeli ten dokument zostanie połączony z jednym lub kilkoma tego typu dokumentami, a takie połączenie będzie oczywiste dla znawcy,
& – dokument należący do tej samej rodziny patentowej.

Sprawozdanie wykonał/-a:

Justyna Kowalczyk
Ekspert

Data:

26.07.2023

Podpis:

/podpisano kwalifikowanym podpisem elektronicznym/
Pismo wydane w formie dokumentu elektronicznego

Uwagi do zgłoszenia

Sprawozdanie zostało wykonane w oparciu o zastrz. z dnia 04.11.2022r.