

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 647 459 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94115054.2**

51 Int. Cl.⁸: **A62D 3/00**

22 Anmeldetag: **23.09.94**

30 Priorität: **06.10.93 DE 4334056**

71 Anmelder: **BAYER AG**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.04.95 Patentblatt 95/15

D-51368 Leverkusen (DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

72 Erfinder: **Rasp, Christian, Dr.**
Klutstein 13

D-51467 Bergisch Gladbach (DE)

Erfinder: **Waldmann, Helmut, Dr.**
Henry-T.-v.-Böttinger-Strasse 15

D-51373 Leverkusen (DE)

Erfinder: **Traenckner, Hans-Joachim, Dr.**

An der Steinrüttsch 30

D-51375 Leverkusen (DE)

54 **Verfahren zur Dechlorierung von chlorierten aromatischen Verbindungen.**

57 Chlorierte aromatische Verbindungen werden auf einfache und kostengünstige Weise dechloriert, indem man sie in einer Salzsäuremelze in Gegenwart von Wasser und/oder Wasserdampf und Kohle auf 300 bis 450 °C erhitzt.

EP 0 647 459 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Dechlorierung von chlorierten aromatischen Verbindungen unter Bildung von chlorärmeren und/oder chlorfreien aromatischen Verbindungen.

Höherchlorierte aromatische Verbindungen, wie sie beispielsweise als Nebenprodukte bei der Herstellung niederchlorierter aromatischer Verbindungen, als gebrauchte funktionelle Flüssigkeiten (z.B. Transformatorenöle) oder als Nebenprodukte bei der Verbrennung der verschiedensten chlorierten organischen Verbindungen anfallen, sind häufig umweltbelastend. Sie können nach bekannten Verfahren nur in aufwendiger Weise in wiederverwertbare Materialien überführt oder verbrannt werden.

So sind Verfahren bekannt, bei denen die Dechlorierung mit Wasserstoff oder sonstigen Reduktionsmitteln in Gegenwart von Katalysatoren erfolgt (siehe *Helv. Chim. Acta* 51, 8290-8297 (1968); *Tetrahedron Letters* 1969, 1223-1226; *Environ. Sci. Technol.* 21, 1085-1088; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1992, 806-807; JP-OS 12 694/65; JP-OS 24 776/65), bei denen Umsetzungen mit elementarem Natrium nötig sind (siehe z.B. US-PS 4 601 817), bei denen elektrochemisch reduziert wird (*Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* 45, 1105-1107 (1990)) und bei denen eine Photolyse durchgeführt wird (siehe *Tetrahedron Letters* 22, 2059-2062 (1979)). Nachteilig hierbei sind die Bereithaltung und Handhabung von Wasserstoff und anderen Reduktionsmitteln, Katalysatoren, elementarem Natrium und Spezialgeräten.

Weiterhin sind Transchlorierungsverfahren bekannt, bei denen in einer Art Komproportionierungsreaktion aus höherchlorierten und niedriger chlorierten oder chlorfreien Aromaten Chloraromaten mit mittleren Chlorierungsgraden erhalten werden (siehe z.B. *Chem. Lett.* 1987, 2051-2052). Nachteilig ist der Einsatz von zusätzlichen (niedriger chlorierten oder chlorfreien) Aromaten, um aus höherchlorierten Aromaten Chlor zu entfernen.

Bei den bekannten Verbrennungen von chlorierten Aromaten entstehen entweder brauchbare, leicht siedende Verbindungen und undefinierte Massen, z.B. chlorhaltige Teere, oder, bei höheren Temperaturen, praktisch nur Chlorwasserstoff und Ruß. Chlorhaltige Teere sind ebenfalls umweltbelastend und bei der Bildung von Ruß geht der aromatische Grundkörper verloren.

Es besteht daher immer noch das Bedürfnis nach einem einfachen und kostengünstigen Verfahren zur Dechlorierung von chlorierten aromatischen Verbindungen, bei dem deren Chlorgehalt erniedrigt oder ganz beseitigt wird und der aromatische Grundkörper für weitere chemische Weiterverwendungen erhalten bleibt.

Es wurde nun ein Verfahren zur Dechlorierung von chlorierten aromatischen Verbindungen gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

chlorierte aromatische Verbindungen in einer Salzschnmelze in Gegenwart von Wasser und/oder Wasserdampf und Kohle auf 300 bis 450 °C erhitzt.

Als chlorierte aromatische Verbindungen zum Einsatz in das erfindungsgemäße Verfahren kommen beispielsweise solche in Betracht, die sich von Benzol, Pyridin, Naphthalin, Chinolin, Isochinolin, Diphenylether oder Dioxin als Grundkörper ableiten. Sie enthalten pro Molekül mindestens ein an den Grundkörper gebundenes Chloratom. Vorzugsweise enthalten sie von zwei bis zur maximal möglichen Anzahl Chloratome, also beispielsweise bei einem Benzol-Grundkörper 2 bis 6 Chloratome, bei einem Pyridin-Grundkörper 2 bis 5 Chloratome, bei einem Naphthalin-Grundkörper 2 bis 8 Chloratome, bei einem Chinolin- oder Isochinolin-Grundkörper 2 bis 7 Chloratome, bei einem Diphenylether-Grundkörper 2 bis 10 Chloratome und bei einem Dioxin-Grundkörper 2 bis 8 Chloratome.

In das erfindungsgemäße Verfahren einsetzbare chlorierte aromatische Verbindungen können außer Chloratomen gegebenenfalls weitere Substituenten enthalten. Bei solchen weiteren Substituenten kann es sich beispielsweise um C₁-C₄-Alkyl, C₆-C₁₀-Aryl, C₁-C₄-Alkyl-C₆-C₁₀-aryl, Mono- bis Trichlor-C₁-C₄-alkyl oder Mono- bis Pentachlor-C₆-C₁₀-aryl handeln.

Bevorzugt werden in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt: Chlorbenzol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Dichlorbenzol, 1,2,3-, 1,2,4- oder 1,3,5-Trichlorbenzol, Tetra-, Penta- oder Hexachlorbenzol, Mono- oder Polychlortoluole, Mono- oder Polychlorxylole oder chlorierte Biphenyle.

Selbstverständlich kann man in das erfindungsgemäße Verfahren auch beliebige Gemische verschiedener chlorierter aromatischer Verbindungen einsetzen.

Als Salze zur Bildung der Salzschnmelze kommen z.B. anorganische, ionische Salze und diese enthaltende Gemische in Frage, soweit sie einen Schmelzpunkt unter 450 °C aufweisen. Vorzugsweise liegt der Schmelzpunkt des eingesetzten Salzes oder Salzgemisches unter 360 °C, besonders bevorzugt unter 300 °C.

Die Salzschnmelze kann z.B. Chloride enthalten, wie Lithiumchlorid, Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Zinkchlorid, Kupfer(I)-chlorid, Kupfer(II)-chlorid, Silberchlorid, Thalliumchlorid, Zinn(II)-chlorid, Aluminiumchlorid und/oder Eisen(III)-chlorid. Bevorzugt sind Gemische, die Zinkchlorid, Kupfer(I)-chlorid, Kupfer(II)-chlorid und/oder Kaliumchlorid enthalten. Besonders bevorzugt sind Gemische aus Kupfer(I)-chlorid und Kaliumchlorid, insbesondere solche, die 50 bis 90 Gew.-% Kupfer(I)-chlorid und ergänzend zu 100 Gew.-% Kaliumchlorid enthalten.

Bezogen auf 100 g in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzte chlorierte aromatische Verbindungen kann man beispielsweise 1 bis 20 kg

der jeweiligen Salzschnmelze einsetzen.

Bevorzugte Temperaturen für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind solche im Bereich 350 bis 400 °C, besonders bevorzugt solche im Bereich 360 bis 385 °C.

Der Druck beim erfindungsgemäßen Verfahren kann in weiten Grenzen variiert werden. Im einfachsten Fall führt man das erfindungsgemäße Verfahren in einem geschlossenen Gefäß unter dem sich von selbst einstellenden oder unter dem durch ein Druckhalteventil vorgegebenen Druck durch. Geeignete Drucke liegen z.B. im Bereich 1 bis 50 bar. Bevorzugte Drucke liegen im Bereich 5 bis 20 bar.

Wasser und Kohle, letztere vorzugsweise in pulveriger Form, können dem erfindungsgemäßen Verfahren als solche zugeführt werden oder in Form eines sogenannten Kohleslurries, d.h. in Form eines pumpfähigen Gemisches, das gemahlene Kohle und Wasser enthält. Man kann die Kohle und/oder das Wasser unter Reaktionsbedingungen auch in situ entstehen lassen, z.B. aus zugegebenen, bei erhöhter Temperatur zur Verkohlung und/oder Wasserabspaltung neigenden Substanzen. Solche Substanzen sind z.B. Zucker wie Saccharose, Melasse und abgewandelte Zucker wie propoxylierte Saccharose. Solche Substanzen kann man auch in Form einer wäßrigen Lösung einsetzen. Vorzugsweise kommt gemahlene, schwefelfreie Kohle und z.B. aus Zucker oder Melasse zugängliche Aktivkohle zum Einsatz.

Bezogen auf 1 g-Atom aus den chlorierten aromatischen Verbindungen abzuspaltendem Chlor setzt man im allgemeinen mindestens 1/2 Mol Wasser und 1/4 g-Atom Kohle zu, wobei jedoch auch größere Überschüsse in Frage kommen, beispielsweise bis zu 1 Mol Wasser und bis zu 0,5 g-Atome Kohle pro g Atom aus den chlorierten aromatischen Verbindungen abzuspaltendem Chlor.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Bei kontinuierlicher Fahrweise kann man beispielsweise in einem Reaktor von 1 l Inhalt mit 0,5 l Salzschnmelze pro Stunde 0,1 bis 1 Mol chlorierte aromatische Verbindungen umsetzen. Es ist vorteilhaft, bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zu rühren.

Da sowohl die Salzschnmelze, als auch der entstehende Chlorwasserstoff korrosiv sind, ist es vorteilhaft Reaktionsgefäße zu verwenden, die antikorrosiv ausgerüstet sind, beispielsweise durch Auskleidung mit Tantal. Bei Abwesenheit von Wasser bzw. Wasserdampf oder Kohle kommt die Dechlorierungsreaktion zum Erliegen.

Das erfindungsgemäße Verfahren liefert aromatische Verbindungen, die weniger Chlor als die Ausgangsverbindung(en) und/oder kein Chlor mehr enthalten. Daneben entstehen Chlorwasserstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid. undefinierte Ne-

benprodukte wie Teer oder Ruß werden aus den eingesetzten chlorierten aromatischen Verbindungen praktisch nicht gebildet.

Aus dem Reaktionsgemisch kann man die gasförmigen Reaktionsprodukte durch Entspannung oder über ein Druckhalteventil abtrennen. Durch fraktionierte Destillation kann man die erhaltenen chlorarmen und chlorfreien aromatischen Verbindungen abtrennen und isolieren und auf vielfältige Weise weiterverwenden, beispielsweise als Zwischenprodukte zur Herstellung von Wirkstoffen. Unumgesetzte Ausgangsverbindungen und noch immer relativ hochchlorierte Reaktionsprodukte kann man gegebenenfalls erneut dem erfindungsgemäßen Verfahren zuführen. Die Salzschnmelze kann, gegebenenfalls nach erneuter Zudosierung von Wasser und/oder Kohle, wiederverwendet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet es auf einfache und kostengünstige Weise höherchlorierte aromatische Verbindungen zu wiederverwertbaren niederchlorierten oder chlorfreien aromatischen Verbindungen umzusetzen.

Beispiele

Beispiel 1

In einem mit Tantal ausgekleideten Druckreaktor von 1 l Inhalt wurden 720 g Kupfer(I)-chlorid, 280 g Kaliumchlorid, 6 g Saccharose und 18,15 g 1,2,4-Trichlorbenzol vorgelegt. Dann wurde der Druckreaktor verschlossen und unter kräftigem Rühren auf 375 °C erhitzt. Nach 1 Stunde wurde der Reaktor abgekühlt, entspannt und die organischen Bestandteile des Reaktionsgemisches quantitativ analysiert. Es hatten sich über 95 Gew.-% des eingesetzten 1,2,4-Trichlorbenzols umgesetzt zu einem Gemisch, das 8 Gew.-% 1,2-Dichlorbenzol, 35 Gew.-% 1,3-Dichlorbenzol, 44,6 Gew.-% 1,4-Dichlorbenzol, 10,8 Gew.-% Monochlorbenzol und 1,4 Gew.-% Benzol enthielt.

Beispiel 2

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurde statt Saccharose 1 g Wasser und 6 g Aktivkohle eingesetzt. Nach 1 Stunde hatten sich über 95 Gew.-% des eingesetzten 1,2,4-Trichlorbenzols umgesetzt zu einem Gemisch, das 6,8 Gew.-% 1,2-Dichlorbenzol, 35,7 Gew.-% 1,3-Dichlorbenzol, 44,1 Gew.-% 1,4-Dichlorbenzol, 11,7 Gew.-% Monochlorbenzol und 1,3 Gew.-% Benzol enthielt.

Beispiel 3 (zum Vergleich)

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurde statt Saccharose 3 g Aktivkohle eingesetzt. Nach 1 Stunde waren lediglich 2 Gew.-% des ein-

gesetzten 1,2,4-Trichlorbenzols umgesetzt worden.
Dieses Beispiel zeigt die erfindungswesentliche Gegenwart von Wasser bzw. Wasserdampf.

Beispiel 4 (zum Vergleich)

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurde statt Saccharose 1 g Wasser zugesetzt. Nach 1 Stunde waren lediglich 1,5 Gew.-% des eingesetzten 1,2,4-Trichlorbenzols umgesetzt worden.

Dieses Beispiel zeigt die erfindungswesentliche Gegenwart von Kohle.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Dechlorierung von chlorierten aromatischen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man chlorierte aromatische Verbindungen in einer Salzschnmelze in Gegenwart von Wasser und/oder Wasserdampf und Kohle auf 300 bis 450 ° C erhitzt. 20
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man chlorierte aromatische Verbindungen einsetzt, die sich von Benzol, Pyridin, Naphthalin, Chinolin, Isochinolin, Diphenylether oder Dioxin als Grundkörper ableiten und die zwischen 2 und der maximal möglichen Anzahl Chloratome enthalten. 30
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzten chlorierten aromatischen Verbindungen außer Chloratomen Substituenten aus der Gruppe C₁-C₄-Alkyl, C₆-C₁₀-Aryl, C₁-C₄-Alkyl-C₆-C₁₀-aryl, Mono- bis Trichlor-C₁-C₄-alkyl oder Mono- bis Pentachlor-C₆-C₁₀-aryl enthalten. 35
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Salzschnmelze anorganische ionische Salze oder diese enthaltende Gemische enthält, die einen Schmelzpunkt unter 450 ° C aufweisen. 40
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Salzschnmelze Lithiumchlorid, Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Zinkchlorid, Kupfer(I)-chlorid, Kupfer(II)-chlorid, Silberchlorid, Thalliumchlorid, Zinn(II)-chlorid, Aluminiumchlorid und/oder Eisen(III)-chlorid enthält. 50
6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man es bei Temperaturen im Bereich 350 bis 400 ° C durchführt. 55
7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man es bei Drucken im Bereich 1 bis 50 bar durchführt.
8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kohle gemahlene, schwefelfreie Kohle oder aus Zucker oder Melasse zugängliche Aktivkohle einsetzt.
9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Wasser und Kohle in situ aus Zucker oder Melasse entstehen läßt.
10. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man pro g-Atom aus den chlorierten aromatischen Verbindungen abzuspaltendem Chlor mindestens 1/2 Mol Wasser und mindestens 1/4 g-Atom Kohle einsetzt oder sich in situ bilden läßt.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
P, X	WO-A-93 20898 (ELAIA) * Seite 6, Spalte 5-29 * * Seite 11, Spalte 35 - Seite 12, Spalte 4 * * Ansprüche *	1-10	A62D3/00
X	WO-A-93 10862 (TECHNOLOGICAL RESOURCES) * Ansprüche 7,14,24 *	1-10	
X	US-A-4 422 872 (E.S.GESKIN) * Spalte 2, Zeile 64-68 * * Ansprüche *	1-12	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			A62D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	28. November 1994	Dalkafouki, A	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O : mündliche Offenbarung		
P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	