



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

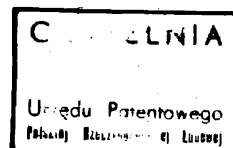
Zgłoszono: 29.06.77 (P. 199280)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.79

Opis patentowy opublikowano: 27.02.1982

Int. Cl.² C07C 17/38
C07C 25/12



Twórcy wynalazku: Antoni Zbigniew Zieliński, Józef Bukała, Jerzy
Myszkowski, Egbert Meissner, Jan Majewski,
Miłka Antoszczyszyn, Krystyna Szafraniak

Uprawniony z patentu: Politechnika Szczecińska, Szczecin (Polska)

Sposób wydzielania surowego sześciochlorobenzenu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wyodrębniania surowego sześciochlorobenzenu z mieszanin ciężkich pozostałości, otrzymywanych w procesie chlorolizy chloropochodnych węglowodorów, po wstępnym oddestylowaniu czterochloru węgla i czterochloroetyleny. Głównymi składnikami tych mieszanin są: sześciochloroetan (3—20% wagowych), sześciochlorobutadien (10—55% wagowych) i sześciochlorobenzen (20—90% wagowych), przy czym sześciochlorobutadien jest cieczą w warunkach normalnych, a dwa pozostałe składniki są krystalicznymi ciałami stałymi.

Sześciochloroetan po wyodrębnieniu jest produktem handlowym, a jego nadwyżki mogą być bezpośrednio zwracane do reaktora, w którym zachodzi chloroliza. Czysty sześciochlorobutadien jest również produktem handlowym, a jego nadwyżki mogą być, zależnie od okoliczności, zwracane bezpośrednio, albo po dodatkowej obróbce chemicznej do reaktora (opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 560 581); sześciochlorobenzen natomiast jest cennym surowcem do produkcji pięciochlorofenolu, a dalszej chlorolizie ulega bardzo trudno.

Dotychczas sześciochlorobenzen wyodrębniano z mieszanin poreakcyjnych różnymi metodami, zależnie od zastosowanej metody produkcji. W przypadku otrzymywania sześciochlorobenzenu przez chlorowanie benzenu w fazie gazowej produkt ten wyodrębnia się z mieszaniny poreakcyjnej przez

2

kondensację frakcyjną w temperaturach 225—240°C (opis patentowy ZSRR nr 289 074).

Produktem wysokotemperaturowego chlorowania związków aromatycznych są mieszaniny czterochloru węgla i sześciochlorobenzenu. Z mieszanin takich czterochlorek węgla oddestylowuje się pod podwyższonym ciśnieniem, natomiast sześciochlorobenzen wyodrębnia się przez krystalizację po częściowym odpędzeniu czterochloru węgla (opis patentowy polski nr 80 843).

Sześciochlorobenzen otrzymywany przez chlorowanie benzenu w fazie ciekłej wyodrębniany jest z mieszaniny poreakcyjnej przez krystalizację z chlorobenzenu i benzenu (opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 274 269). Sześciochlorobenzen zanieczyszczony niższymi pochodnymi chlorowymi benzenu, oczyszczano przez przemycanie krystalicznego produktu benzenem, chlorobenzenem lub o-chlorobenzenem (opis patentowy polski nr 39 437).

Znany jest również sposób, polegający na tym, że ciężkie pozostałości z produkcji czterochloru węgla i czterochloroetyleny przez chlorolizę odpadów chloropochodnych organicznych i składające się głównie z sześciochlorobenzenu, sześciochloroetanu i sześciochlorobutadienu rozdziela się przy użyciu rozpuszczalników selektywnych takich, jak: metanol, etanol, propanol, aceton, metyloketon, dwuetyloketon, eter etylowy lub eter etylopropylowy. Stopioną mieszaninę wprowadza się

do jednego z wyżej wymienionych rozpuszczalników; sześciochloroetan i sześciochlorobutadien przechodzą do roztworu, natomiast sześciochlorobenzen jako trudno rozpuszczalny krystalizuje z mieszaniny ciężkich pozostałości po chlorolizie; po oziębieniu wypadają kryształy sześciochlorobenzenu i sześciochloroetanu, ponieważ związki te, a zwłaszcza sześciochlorobenzen, trudno rozpuszczają się w sześciochlorobutadienie, który jest cieczą (opis patentowy brytyjski nr 1 316 709).

Zasadniczymi niedogodnościami stosowanych dotychczas metod jest stosowanie trudnej do opanowania technologicznej kondensacji frakcyjnej lub w metodach krystalizacyjnych używanie rozpuszczalników aromatycznych nieprzydatnych do oczyszczania sześciochlorobenzenu od ciężkich chloropochodnych alifatycznych lub wprowadzanie palnych i lotnych rozpuszczalników. Wprowadzanie do technologii rozpuszczalników nie stosowanych w poprzednich operacjach znacznie komplikuje produkcję, chociażby przez konieczność budowy osobnej instalacji do regeneracji zużytych rozpuszczalników.

Celem wynalazku jest usunięcie powyższych niedogodności przez zastosowanie w wyodrębnianiu sześciochlorobenzenu przemyciania rozpuszczalnikami produkowanymi w procesie chlorolizy chloropochodnych węglowodorów.

Sposób wydzielania surowego sześciochlorobenzenu z mieszanin ciężkich pozostałości zawierających obok sześciochlorobenzenu głównie sześciochlorobutadien, sześciochloroetan, czterochlorek węgla i czterochloroetylen, otrzymanych przy chlorolizie chloropochodnych węglowodorów, po oddestylowaniu czterochloru węgla i czterochloroetyleny według wynalazku polega na oczyszczeniu, oddzielenego wstępnie z tej mieszaniny krystalicznego sześciochlorobenzenu przez przemycie węgla czterochlorkiem lub czterochloroetylenem w temperaturach od 0°C do temperatury wrzenia rozpuszczalnika.

W użytym rozpuszczalniku rozpuszcza się zaokładowany na kryształach sześciochlorobutadien oraz rozpuszcza się sześciochloroetan. Na oddzielony od czterochloru węgla i czterochloroetyleny sześciochlorobenzen działa się parą wodną w celu odpędzenia resztek rozpuszczalnika zwilżającego kryształy lub suszy się w suszarni.

Wyodrębniony w ten sposób surowy sześciochlorobenzen jest przydatny do dalszego przerobu chemicznego i w tej postaci może być składowany, nie stwarzając zagrożeń dla środowiska naturalnego. Pochodzący z przemyciania czterochlorek węgla lub/i czterochloroetylen, zawierający głównie sześciochlorobutadien i różne ilości sześciochloroetanu, a praktycznie nie zawierający sześciochlorobenzenu, jest kierowany do reaktora chlorolizy lub do kolumny destylacyjnej, w której oddestylowuje się wytworzony podczas chlorolizy czterochlorek węgla i czterochloroetylen od ciężkich pozostałości.

Zaletą sposobu wyodrębniania sześciochlorobenzenu jest zastąpienie palnych i obcych dla procesu chlorolizy rozpuszczalników niepalnymi chloropochodnymi, będącymi produktami głównymi procesu chlorolizy oraz wyeliminowanie procesów desty-

lacji i krystalizacji. Upraszcza się też schemat technologiczny procesu przez wyeliminowanie konieczności regeneracji rozpuszczalnika i oddzielnych urządzeń do transportowania i składowania.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w poniższych przykładach wykonania.

Przykład I. 1000 g ciężkiej pozostałości po oddestylowaniu czterochloru węgla i czterochloroetyleny z produktów surowych procesu wysokotemperaturowej chlorolizy chlorowęglowodorów odpadowych ochłodzono do 25°C w szklanym krystalizatorze.

Skład ciężkiej pozostałości był następujący:

sześciochlorobutadien	52,0%	wagowych
sześciochlorobenzen	42,0%	"
sześciochloroetan	4,0%	"
czterochloroetylen	0,5%	"
substancje smoliste		
i sadza	1,5%	"

Uzyskaną mieszaninę dwufazową ciecz — ciało stałe rozdzielono na wirówce i otrzymano 570 g cieczy i 430 g wilgotnych kryształów. Osad przeniesiono do zlewki o pojemności 800 ml, dodano 300 g czterochloru węgla i energicznie mieszano, utrzymując temperaturę 65°C przez 15 minut; po ochłodzeniu do około 25°C osad oddzielano na wirówce od rozpuszczalnika użytego do przemycania. Operację tę przeprowadzono trzykrotnie.

Po odwirowaniu ostatniej porcji rozpuszczalnika, kryształy na wirówce przedmuchano parą wodną w celu odpędzenia czterochloru węgla. Pary z wirówki kierowano do chłodnicy, gdzie ulegały kondensacji. Oddzielony ze skroplin czterochlorek węgla zwracano do obiegu. Otrzymano 390 g surowego sześciochlorobenzenu, zawierającego około 2% niezidentyfikowanych zanieczyszczeń stałych i smolistych.

Przykład II. 1000 g ciężkiej pozostałości z procesu wysokotemperaturowej chlorolizy, jak w przykładzie I, poddawano identycznym operacjom technologicznym, z tą tylko różnicą, że zamiast czterochloru węgla do przemycania osadu krystalicznego, stosowano czterochloroetylen. Pierwotne mieszanie prowadzono w temperaturze 110°C. Otrzymano 390 g surowego sześciochlorobenzenu, zawierającego około 2% niezidentyfikowanych zanieczyszczeń stałych i smolistych.

Przykład III. 1000 g ciężkiej pozostałości z procesu wysokotemperaturowej chlorolizy, jak w przykładzie I, poddawano identycznym operacjom technologicznym, z tą tylko różnicą, że zamiast czterochloru węgla do przemycania osadu krystalicznego stosowano mieszaninę 150 g czterochloru węgla i 150 g czterochloroetyleny. Otrzymano 390 g surowego sześciochlorobenzenu, zawierającego około 2% niezidentyfikowanych zanieczyszczeń stałych i smolistych.

Przykład IV. 1000 g ciężkiej pozostałości z procesu wysokotemperaturowej chlorolizy jak w przykładach I, II, III poddawano analogicznym operacjom technologicznym, z tą różnicą, że dodano 500 g czterochloru węgla lub/i czterochloroetylene-

nu i mieszano w temperaturze około 25°C. Otrzymano 390 g surowego sześciochlorobenzenu, zawierającego około 2% niezidentyfikowanych zanieczyszczeń stałych i smolistych.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wydzielania surowego sześciochlorobenzenu z mieszanin ciężkich pozostałości, zawierających obok sześciochlorobenzenu głównie sześciochlorobutadien, sześciochloroetan, czterochlorek węgla i czterochloroetylen, otrzymanych przy chlorolizie chloropochodnych węglowodorów, po od-

destylowaniu czterochloroku węgla i czterochloroetyleny, **znamienny tym**, że mieszaninę rozdziela się na krystaliczny osad, zawierający głównie sześciochlorobenzen i fazę ciekłą, zawierającą głównie sześciochlorobutadien i sześciochloroetan, po czym kryształy przemywa się czterochlorkiem węgla lub/i czterochloroetylenem, w temperaturze w granicach od 0°C do temperatury wrzenia użytego rozpuszczalnika, oddziela się osad od rozpuszczalnika, który zawraca się do reaktora chlorolizy lub do kolumny destylacyjnej, a kryształy przedmucha się parą wodną lub suszy.