



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 16. VII. 1962 (P 99 282)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 22.V.1965

Kl. 12o, 2/01

MKP C 07 c

UKD

25/12

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Ludwika Cieślak, dr inż. Zygmunt Eckstein, mgr inż. Marian Kwiatkowski, mgr inż. Zdzisława Mazankowa, dr inż. Jan Orłowski

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Sposób otrzymywania sześciochlorobenzenu

1

Sześciochlorobenzen otrzymuje się przez chlorowanie benzenu lub produktów następczych z produkcji chlorobenzenu oraz z tak zwanych nieaktywnych izomerów 1,2,3,4,5,6-sześciochlorocykloheksanu-HCH będących produktem odpadowym z produkcji γ -izomeru. Otrzymywanie sześciochlorobenzenu z nieaktywnych izomerów HCH jest celowym ekonomicznie wyzyskaniem tych odpadów przy małym stosunkowo zużyciu chloru oraz przy korzystnych warunkach energetycznych procesu.

W znanych metodach otrzymywania sześciochlorobenzenu z HCH stosuje się nadmiar chloru w stosunku do ilości stechiometrycznej, co ma warunkować uzyskiwanie sześciochlorobenzenu o wysokiej czystości. Stosowanie nadmiaru chloru stwarza jednak duże trudności związane z problemem gazów odlotowych. Propozycje rozwiązania tego problemu przez prowadzenie procesu w sposób wielostopniowy w dwu lub więcej reaktorach z zastosowaniem przeciwprądu strumienia chloru i HCH wymagają skomplikowanej aparatury o niewielkiej zdolności przerobowej (liczonej na jednostkę objętości reaktora).

HCH topi się w zależności od wzajemnego stosunku ilościowego izomerów w temperaturze około 180°C, a rozkłada się poniżej temperatury wrzenia w około 270°C. Uwarunkowało to zastosowanie dwóch metod przerobu jego w sposób ciągły.

W większości znanych ciągłych sposobów otrzymywania sześciochlorobenzenu z nieaktywnych

2

izomerów HCH stosuje się wprowadzanie do reaktora HCH w postaci par uzyskiwanych przez oddestylowanie tego surowca z gazami obojętnymi. Taki sposób zasilania przysparza wiele trudności technicznych związanych z konstrukcją odparownika, z zagadnieniem możliwości powstawania niedrożności przewodów oraz związanych z wprowadzaniem do procesu dużych ilości gazów nie biorących udziału w reakcji. Równie kłopotliwe są inne sposoby zasilania, polegające na wprowadzaniu do procesu zawiesiny HCH w benzenie lub chlorobenzenach.

Sposób według wynalazku umożliwia uniknięcie powyższych trudności. Polega on na otrzymywaniu sześciochlorobenzenu z 1,2,3,4,5,6-sześciochlorocykloheksanu i chloru w sposób ciągły na kontakcie, np. z węgli aktywowanych pochodzenia drzewnego lub mineralnego albo na chlorku glinowym osadzonym na pumeksie w temperaturze 210—500°C, najlepiej 300—350°C. HCH jest wprowadzany do reaktora w stanie stopionym w temperaturze 180°—260°C w przeciwprądzie do strumienia chloru. Dla osiągnięcia lepszej równomierności pracy złoza kontaktu oraz rozszerzenia strefy reakcyjnej korzystne jest stosowanie obojętnego wypełnienia, zmieszanego z kontaktem lub w warstwach przedzielających warstwy kontaktu. W procesie może być użyty chlor wysokoprocentowy lub niskoprocentowy pochodzący z nieskroplonych odgazów chloru z elektrolitycznej produkcji chloru ciekłego.

Produkty odbierane są w komorach kondensacyjnych, które mogą być zraszane rozpuszczalnikami, np. trójklorobenzenem. W reaktorze surowiec ulega odchlorowodorowaniu i jednoczesnemu chlorowaniu. Stopień schlorowania produktów zależy od stosunku molowego substratów, temperatury i czasu trwania procesu oraz rodzaju kontaktu, co umożliwia kierunkowo-kontrolowany przebieg przerobu HCH. Nawyższy stopień schlorowania, odpowiadający niemal całkowitej konwersji do sześcioklorobenzenu można osiągnąć bez stosowania nadmiaru chloru w stosunku do ilości stechiometrycznej.

Sposób według wynalazku umożliwia zastosowanie aparatury o prostych rozwiązaniach konstrukcyjnych i charakteryzuje się wysoką zdolnością przerobową, liczoną na jednostkę objętości reaktora, dzięki czemu trudności związane z obecnością chloru w gazach odlotowych zostają wyeliminowane. Optymalny stosunek chloru do sześcioklorocykloheksanów wynosi 2,8—2,95:1.

Przykład procesu prowadzonego w zestawie aparaturowym pokazanym schematycznie na rysunku: Do topielnika 1 wprowadzano w sposób ciągły z zasobnika 2 przy pomocy podajnika ślimakowego 3 techniczną mieszaninę nieaktywnych izomerów HCH o składzie: 80% — α -HCH, 15% β -HCH, 3% γ -HCH, reszta δ i ϵ -HCH. Topielnik utrzymywano w temperaturze 200—220°, która zapewniała całkowite stopienie się substraktu, a jednocześnie nie powodowała jeszcze jego pirolitycznego rozkładu. HCH przez rurę przelewową i kró-

ciec zasilania spływał do reaktora 4, wypełnionego warstwami węgla aktywowanego o granulacji 5—8 mm, przedzielnymi warstwami porcelanowych pierścieni Raschiga. Jednocześnie do reaktora wprowadzano przez rotametr 5 98%-owy chlor w mierzonej ilości z szybkością odpowiadającą stosunkowi molowemu chloru do HCH równemu 2,85:1.

Temperatura procesu wynosiła 350°C. Obciążenie reaktora 2 kg HCH/kg kontaktu/godz. Sześcioklorobenzen odbierano w komorach kondensacyjnych 6, a chlorowódór pochłaniano w absorberze. Użytkano sześcioklorobenzen z wydajnością powyżej 95% (licząc na wprowadzony do procesu chlor).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania sześcioklorobenzenu, **znamienny tym**, że izomery 1,2,3,4,5,6-sześcioklorocykloheksanu w stanie stopionym wprowadza się w sposób ciągły do reaktora w złożu kontaktu przy jednoczesnym wprowadzaniu do reaktora chloru w przeciwnym kierunku, utrzymując temperaturę w reaktorze w zakresie 250—500°C, a produkt chlorowania odbiera się w kondensatorach, które ewentualnie zrasza się rozpuszczalnikami.
2. Sposób według zastr. 1 i 2, **znamienny tym**, że w reaktorze stosuje się obojętne wypełnienie zmieszane z katalizatorem lub w oddzielnych warstwach przedzielających warstwy katalizatora.

