



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 45546

Kl. 12 o, 2/01

Politechnika Szczecińska*)
(Zakład Technologii Chemii Organicznej I)

Szczecin, Polska

Sposób wytwarzania 1,2,4-trójklorobenzenu na drodze pirolizy kontaktowej sześcioklorocykloheksanu

Patent trwa od dnia 3 sierpnia 1960 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 1,2,4-trójklorobenzenu na drodze pirolizy kontaktowej sześcioklorocykloheksanu.

1,2,4-trójklorobenzen jest stosowany jako rozpuszczalnik oraz półprodukt w produkcji 2,5-dwuchlorofenolu, 2,4,5-trójklorofenoksyotowego kwasu, cennych środków wzrostowych i chwastobójczych, czterochlorobenzenu, a następnie pięcio- i sześcioklorobenzenu. Ponadto trójklorobenzen bywa używany jako środek konserwujący drewno oraz jako półprodukt do wyrobu płynów izolacyjnych, mających zastosowanie jako oleje transformatorowe.

Sposób wytwarzania 1,2,4-trójklorobenzenu na drodze odchlorowodorowania sześcioklorocykloheksanu ma duże znaczenie technologiczne w przetwarzaniu nieaktywnych izomerów

sześcioklorocykloheksanu, których powstaje 85—90% przy produkcji gamma HCH, znanego środka insektobójczego.

Znane są następujące sposoby wytwarzania 1,2,4-trójklorobenzenu z sześcioklorocykloheksanu.

Traktowane alkaliami izomery HCH ulegają odchlorowodorowaniu do trójklorobenzenu. Metoda ta pomimo, że znalazła zastosowanie przemysłowe posiada poważną wadę, ponieważ w procesie tym traci się całą ilość wywiązującego się w reakcji chlorowodoru. Wielokrotne stosowanie tego samego środowiska reakcji, rozpuszczalnika i katalizatora uniemożliwia zwiazanie chlorowodoru oraz bardzo podraża proces alkalicznej hydrolizy.

Znane są również metody otrzymywania trójklorobenzenu z niektórymi nieaktywnymi izomerami HCH na drodze termicznego odchlorowodorowania. Stwierdzono, że ogrzewanie

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest mgr inż. Władysław Staniewski.

sześciochlorocykloheksanu do temperatury 170° C nie powoduje wyraźnych zmian w rozkładzie. Proces ten zachodzi w temperaturze 240—250° C, a bardziej intensywnie w temperaturach jeszcze wyższych: 300—350° C. Wydajność tego procesu kolejno podwyższano przez zastosowanie różnych katalizatorów. Znane są sposoby katalitycznego rozkładu izomerów sześciochlorocykloheksanu do tróchlorobenzenów z zastosowaniem jako katalizatorów żelaza, glinu i miedzi, chlorków żelaza, glinu i cyny, tlenków licznych metali, a także węglanów sodu i wapnia. W reakcjach tych katalizator był dodawany do naczynia reakcyjnego i wraz z substancją rozkładaną ogrzewany. W innych metodach odchlorowodorowania termicznego, mających znaczenie laboratoryjne, stosowano jako katalizatory związki organiczne, ftalany, benzoesany, palmityny, adypiniany niklu, żelaza i kobaltu. Jako katalizatorów używano również licznych związków azotu w postaci: amoniaku, amin, amidów, a także cyjaników i cyjanamidów. Poza wymienionymi katalizatorami stosowano węgiel aktywowany, trójfluorek boru, jod i inne.

Intensyfikowano proces termicznego odchlorowodorowania stosując ciągle odbieranie tróchlorobenzenów z naczynia reakcyjnego.

Procesy prowadzone w sposób wyżej podany są bardzo długotrwałe, przy czym w czasie długotrwałej pirolizy następuje zesmolenie substratów, co obniża aktywność katalizatorów.

Stwierdzono, że można w sposób prosty i z dużą wydajnością otrzymywać tróchlorobenzen, jeżeli odchlorowodorowaniu podda się w wyższych temperaturach izomery sześciochlorocykloheksanu w stanie gazowym w obecności żelaza jako katalizatora. Proces ten umożliwia jednocześnie pełne odzyskiwanie chlorowodoru. W tym celu sześciochlorocykloheksan ogrzewa się do temperatury wrzenia

w parowniku, po czym w stanie gazowym przepuszcza się przez kontakt żelazny w postaci wiórków, korzystnie w temperaturze 380—450° C, gdzie następuje odchlorowodorowanie do tróchlorobenzenu.

Przykład. W kolbie dwuszyjnej, pełniącej rolę parownika, ogrzewano izomery sześciochlorocykloheksanu do wrzenia. Przeprowadzony w stan gazowy sześciochlorocykloheksan kierowano do rury kontaktowej, umieszczonej w piecu, ogrzewanym elektrycznością. Długość pieca kontaktowego wynosi 300 mm. Utworzone podczas przejścia przez piec kontaktowy pary tróchlorobenzenu kierowano do chłodnicy zwrotnej, w której ulegały skropleniu i ciekły tróchlorobenzen przechodził do odbieralnika, natomiast nieskrapający się w tych warunkach chlorowódor kierowano do absorbera. Wywiązujący się w reakcji chlorowódor absorbowano w wodnym roztworze wodorotlenku sodowego i oznaczano ilościowo. Wydajność tróchlorobenzenu, otrzymanego na tej drodze wynosiła do 96% wydajności teoretycznej.

Surowy produkt pirolizy poddano destylacji i stwierdzono w nim do 80% 1,2,4-tróchlorobenzenu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania 1,2,4-tróchlorobenzenu na drodze pirolizy kontaktowej sześciochlorocykloheksanu w obecności żelaza jako katalizatora, znamienny tym, że sześciochlorocykloheksan odchlorowodorowuje się w fazie gazowej korzystnie w temperaturze 380—450° C.

Politechnika Szczecińska
(Zakład Technologii Chemii
Organicznej I)

Zastępca: mgr inż. Janusz Kryczkowski
rzecznik patentowy

