



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 11.10.1968 (P. 129476)

Pierwszeństwo: 22.06.1968 dla zastrz. 3
07.08.1968 dla zastrz. 1, 5, 7
23.12.1967 dla zastrz. 2
15.07.1968 dla zastrz. 4, 6
Republika
Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.1973

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1974

Kl. 12o, 2/01

MKP C07c 19/06

Twórcy wynalazku: Hans Krekeler, Helmut Meidert, Wilhelm Riemenschneider, Lothar Hörning

Uprawniony z patentu: Farbwerke Hoechst A.G. vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt n/Menem (Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania czterochloru węgla

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania czterochloru węgla w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem bez udziału katalizatora.

Czterochlorek węgla wytwarza się w skali technicznej albo przez chlorowanie metanu i produktów chlorowania metanu albo przez chlorowanie dwusiarczku węgla. W pierwszym z tych sposobów powstają 4 mole chlorowodoru na 1 mol czterochloru węgla, wskutek czego połowę chloru potrzebnego do chlorowania metanu traci się w postaci kwasu solnego, który jako produkt uboczny ma tylko niewielkie znaczenie techniczne. Drugi z wymienionych sposobów, w którym wychodzi się z dwusiarczku węgla, ma tę wadę, że ze względów ekonomicznych wymaga stałego wykorzystywania powstającej ubocznie siarki. Powoduje to konieczność dalszych stadiów procesu, które są uciążliwe pod względem technicznym i zmniejszają wydajność, jak reakcja siarki z metanem i proces Clausa w celu przeprowadzenia powstałego siarkowodoru w siarkę lub reakcja chlorku siarki z siarkowodorem.

Inny znany sposób wytwarzania czterochloru węgla polega na otrzymaniu 1 mola czterochloru węgla i 1 mola dwutlenku węgla z 2 moli fosgenu. Sposób ten nie ma jednak dotychczas znaczenia gospodarczego z powodu niebezpieczeństwa operowania wielkimi ilościami trującego fosgenu i wysokich kosztów katalizatora.

2

Poza tym z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2854491 znany jest sposób chlorolizy cyklicznych związków organicznych w obecności i bez katalizatorów w temperaturach powyżej 100°C i pod ciśnieniem powyżej 4 atmosfer. W opisie tym podana jest także metoda wytwarzania czterochloru węgla z benzenu jako surowca wyjściowego, przy czym nie podano jednak żadnych przykładów chlorowania benzenu do czterochloru bez użycia katalizatora.

Stwierdzono, że można wytwarzać czterochlorek węgla w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem bez udziału katalizatorów. Metoda ta polega na tym, że benzen i chlor w stosunkach stechiometrycznych lub przy nadmiarze chloru wynoszącym do 300% w stosunku do ilości stechiometrycznej przereagowują w sposób ciągły w fazie gazowej dając czterochlorek węgla. Oprócz benzenu można poddawać reakcji mieszaniny benzenu i chlorowanych związków aromatycznych, mieszaniny benzenu i chlorowanych związków alifatycznych lub chlorowane związki aromatyczne. W pierwszym stadium procesu reagenty przepływają przez strefę reakcji wstępnej w której temperatura wynosi 6—300°C. Następnie drugie stadium procesu, w fazie gazowej przebiega w odpornym na korozję reaktorze w temperaturze 400—800°C pod ciśnieniem od 20—200 atm.

Dalszy wzrost stopnia przereagowania benzenu do czterochloru węgla i zwiększenie wydajności z

jednostki objętości w jednostce czasu można uzyskać w sposobie według wynalazku przez wprowadzanie na litr objętości reaktora i na godzinę 0,2—4 moli benzenu lub mieszaniny benzenu i chlorowanych aromatycznych lub alifatycznych związków, lub chlorowanych związków aromatycznych i równocześnie chlor w nadmiarze wynoszącym 25—300% w stosunku do ilości stechiometrycznej.

Sposób wytwarzania według wynalazku eliminuje katalizator stosowany w metodzie opisanej w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2854491. Poza tym różni się on od sposobu według wyżej wymienionego opisu patentowego amerykańskiego tym, że ciągłą reakcją benzenu z chlorem prowadzi się bez użycia katalizatora w temperaturze 6—400°C względnie 400—800°C w fazie gazowej i pod ciśnieniem od 20 do 200 atn. Dalszą zaletą sposobu według wynalazku jest to, że reagenty można wprowadzać zarówno w ilościach stechiometrycznych, jak też stosując nadmiar chloru wynoszący do 300%, a najkorzystniej od 25 do 300% chloru, przy przepływie 0,2—4 moli benzenu 1/godz lub mieszanin benzenu i chlorowanych związków aromatycznych.

Dzięki prowadzeniu reakcji w dwóch stadiach nie dopuszcza się do niepożądanego wydzielania się węgla, w wyniku czego można prowadzić proces metodą ciągłą. Dalsza zaleta sposobu według wynalazku polega na tym, że przy stosowaniu wyłącznie benzenu, na 1 mol wytworzonego czterochloru węgla powstaje tylko 1 mol chlorowodoru, przez co wykorzystanie chloru jest bardziej ekonomiczne niż w sposobie polegającym na chlorowaniu metanu. Poza tym zastosowanie strefy reakcji wstępnej (pierwsze stadium procesu) powoduje częściowe przesunięcie silnie egzotermicznej reakcji chlorowania benzenu do tej strefy tak że możliwe jest lepsze odprowadzenie ciepła powstałego w czasie reakcji.

Przeprowadzone próby porównawcze wytwarzania czterochloru węgla przez chlorowanie benzenu w warunkach podanych w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2854491 dla sposobu bez użycia katalizatora w aparaturze działającej w sposób ciągły wykazały, że w temperaturze do 600°C, nie można przeprowadzić reakcji pomiędzy benzenem a chlorem w podanym zakresie temperatur (w skali technicznej) bez udziału katalizatora. Jak wykazuje niżej przytoczony przykład I, benzen ulega w tych temperaturach w znacznym stopniu rozpadowi z utworzeniem węgla, który wydziela się w postaci sadzy. Poza zmniejszeniem wydajności wydzielanie się sadzy prowadzi do szybkiego zatykania się przewodów, zaworów rozprężających, manometrów i innych części aparatury. Wskutek tego ciągle wytwarzanie czterochloru węgla w skali technicznej staje się niemożliwe. Szczególnie niekorzystne jest to, że usuwanie sadzy jest możliwe tylko na drodze mechanicznej i wskutek tego jest bardzo czasochłonne.

W sposobie według wynalazku szybkość powstawania czterochloru węgla jest mimo zastosowania strefy reakcji wstępnej dużo większa niż w sposobie według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2854491, co jest dodatko-

wym nieoczekiwanym efektem. W cytowanym opisie patentowym podano, że przy pracy bez katalizatora czas reakcji do osiągnięcia stopnia przereagowania około 80% wynosi 1 godzinę w temperaturze 600°C, jeżeli substancją wyjściową jest sześcioklorobenzen. Jeżeli przyjąć, że w sposobie według wynalazku sześcioklorobenzen występuje jako produkt pośredni, to reakcja sumaryczna mogłaby przebiegać najwyżej z taką szybkością, jak najwolniejsze przejście. Przy zastosowaniu reaktora wstępnego w porównywalnych warunkach obserwuje się jednak, jak to wynika z niżej przytoczonych przykładów II i III, że czas reakcji wynosi tylko około 20 minut, a więc jest trzykrotnie krótszy od czasu reakcji podanego w wymienionym opisie patentowym. Wyraźnie krótszy czas reakcji ma tę decydującą zaletę, że tę samą wielkość produkcji można uzyskać w mniejszej przestrzeni reakcyjnej.

Także zastosowanie w sposobie według wynalazku 0,2—4 moli benzenu i/lub wsadów na litr objętości reaktora i na godzinę przy nadmiarze chloru wynoszącym do 300% prowadzi do nieoczekiwanych wyników. Można było przypuszczać, że przy nie zmienionej objętości reaktora, przy takim samym typie konstrukcji reaktora i w takich samych warunkach reakcji zwiększenie ilości wprowadzonego benzenu i/lub produktów stanowiących wsad powinno bezwzględnie prowadzić do zmniejszenia stopnia przereagowania i wydajności. Oczekiwano, że przy krótkich czasach przebywania substratów w reaktorze, związanych z obecnością większych ilości substancji wyjściowych, równowaga reakcji przesunęła się w kierunku produktów wyjściowych — benzenu i/lub produktów stanowiących wsad i chloru, a czas reakcji nie wystarczy do całkowitego schlorowania cząsteczki benzenu i/lub cząsteczek produktów stanowiących wsad i tym samym — do całkowitego przereagowania na czterochlorek węgla.

Nie ma to jednak miejsca, co wykazują niżej przytoczone przykłady VII i XI. Poza tym duże szybkości dopływu substancji wyjściowych w sposobie według wynalazku sprzyjają lepszemu i dokładniejszemu ustalaniu wymaganych temperatur reakcji w strefie reakcji wstępnej. Górna granica ilości wprowadzanego benzenu i/lub produktów stanowiących wsad na litr objętości reaktora i na godzinę wynosi około 4 moli. Górnej granicy nie można w sposobie według wynalazku podać absolutnie dokładnie dla poszczególnych możliwych wariantów procesu, gdyż zależą one decydująco od typu konstrukcji reaktora i od szybkości odprowadzania wydzielonego w czasie reakcji ciepła. Ciepło wydzielone podczas reakcji trzeba odprowadzać przy zastosowaniu odpowiednich znanych sposobów postępowania tak szybko, aby uniknąć przegrzania reagentów i produktów reakcji, a także — uszkodzenia materiału z którego skonstruowano reaktor. Szczególnie przydatny okazał się reaktor rurowy o długiej drodze przepływu zbudowany na przykład z jednej tylko rury przepływowej wykonanej ze stali termoodpornej wyłożonej materiałem odpornym na korozję.

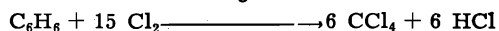
Zakres temperatur w strefie reakcji wstępnej wi-

nien wynosić 6—400°C, a najkorzystniej 250—350°C. Dolną granicę temperatur określa temperatura topnienia benzenu lub chlorowanych związków aromatycznych, lub też mieszanii benzenu i wsadu. Na przykład przy stosowaniu heksachlorobenzenu temperatura powinna wynosić przynajmniej 228°C. Górna granica temperatur wynosząca około 400°C wynika z rozpoczynającego się rozkładu termicznego benzenu, który wprowadza się równocześnie z chlorem i/lub produktów stanowiących wsad. Reagenty — chlor i benzen — i/lub składniki wsadu pompuje się najkorzystniej w stanie ciekłym do reaktora wstępnego. Mieszanie reagentów może się odbywać na zimno, w temperaturze pokojowej, przed reaktorem wstępnym lub dopiero w reaktorze wstępnym. W związku z ustaleniem dolnej granicy temperatur należy podkreślić wyraźnie, że przy wprowadzaniu do reaktora obu reagentów — benzenu i chloru — bez specjalnego podgrzewania wstępnego, muszą one oczywiście przejść przez strefę podgrzewania od temperatury na przykład 6°C do temperatury 250°C. Ten krótki odcinek ogrzewczy od punktu zmieszania do osiągnięcia temperatury 225°C należy zgodnie z definicją zaliczać do reaktora wstępnego. Jest jednak także możliwe, nie stosowanie wymaganego mieszania benzenu z chlorem w dołączonej na wstępie strefie mieszania i przeprowadzanie tego mieszania według jednego ze znanych sposobów, jak na przykład wbudowanie odpowiednich urządzeń wewnątrz reaktora wstępnego.

Reagenty można jednak ewentualnie mieszać w stanie gazowym po uprzednim oddzielnym podgrzaniu i następnie wprowadzać je do reaktora wstępnego.

Techniczne sposoby rozwiązania strefy reakcji wstępnej mogą być bardzo różnorodne. Można na przykład zastosować rurę względnie węzownicę, którą umieszcza się bezpośrednio przed reaktorem i którą doprowadza się do pożądanej temperatury za pomocą specjalnego urządzenia ogrzewczego, na przykład parą wysokoprężną, w łaźni olejowej lub solnej albo grzejnikami elektrycznymi. Można także wbudować tę strefę reakcji wstępnej w postaci rury lub węzownicy do reaktora, co jest szczególnie dogodnie ze względu na korzystne zużytkowanie i dodatkowe możliwości kontrolowania ciepła reakcji. Jest również możliwe skonstruowanie właściwego reaktora o nieco większej długości i wykorzystanie pierwszej części jako reaktora wstępnego przez utrzymywanie pożądanej temperatury, to znaczy w granicach 6—400°C. Poza tym jest także możliwe umieszczenie strefy reakcji wstępnej w pobliżu wylotu reaktora i chłodzenie produktu reakcji za pomocą przeciwpłukowego wymiennika ciepła z jednoczesnym wstępnym podgrzewaniem reagentów — benzenu i/lub produktów wsadu i chloru. Możliwe są także inne rozwiązania konstrukcyjne strefy reakcji wstępnej w celu utrzymywania pożądanego zakresu temperatur i przeprowadzenia mieszania benzenu z chlorem wykraczającego poza powyższe przykłady.

Stosunek ilości wprowadzanego chloru do ilości wprowadzanego benzenu w przypadku stosowania samego benzenu jest określony równaniem reakcji:



Użyte ilości substratów powinny w tym wypadku odpowiadać ilościom stechiometrycznym wynikającym z powyższego równania. Korzystny okazał się jednak niewielki nadmiar chloru wynoszący do 25% molowych. Przez teoretycznie potrzebną ilość chloru należy rozumieć zgodnie z powyższym równaniem reakcji niezbędną stechiometrycznie ilość 15 moli chloru na mol benzenu. Przy takim sposobie postępowania w występujących w technice warunkach syntezy nie można jednak osiągnąć 100%-owego przereagowania benzenu na czterochlorek węgla, jak na to wskazują przykłady II i III, gdyż powstają jeszcze pewne ilości produktów ubocznych. Należy tu zwłaszcza wymienić powstawanie cześciochlorobenzenu; w niewielkich ilościach występują jednak także inne produkty uboczne, jak sześciochloroetan, perchloroetylen i trójchloroetylen.

Wyżej wymienione produkty uboczne można wprowadzić po oddzieleniu przez destylację wprowadzić z powrotem do reaktorów i przeprowadzić w czterochlorek węgla, jednak jest to połączone z dodatkowymi nakładami technicznymi. Spośród chlorowanych produktów ubocznych szczególnie uciążliwy jest sześciochlorobenzen, który z powodu wysokiej temperatury topnienia, która wynosi 227°C, i znacznej zdolności do sublimacji osadza się łatwo na ściankach przewodów, w zaworach i manometrach i w ten sposób prowadzi do niepożądanych przerw w produkcji.

W celu wyeliminowania względnie ograniczenia tworzenia się produktów ubocznych wprowadza się chlor w takim stosunku ilościowym do benzenu, aby jego nadmiar wynosił 25—300%, a najkorzystniej 50—150% ilości potrzebnej teoretycznie do przeprowadzenia benzenu w czterochlorek węgla (25%-owy nadmiar chloru stanowi 18,75 mola chloru na mol benzenu, 300%-owy nadmiar — 45 moli chloru na mol benzenu). Górnica granica nadmiaru chloru wynika ze spadku wydajności z jednostki objętości w jednostce czasu, gdyż chlor nie wchodzi w reakcję zajmuje przestrzeń reakcyjną i wskutek tego może nawet działać jako rozcieńczalnik, jak również, skracając czas przebywania w reaktorze poniżej dopuszczalnej wartości.

Ciśnienie, przy którym przeprowadza się reakcję benzenu z chlorem prowadzącą do wytworzenia czterochloru węgla, powinno wynosić 20—200 atn; najkorzystniejsze są przy tym ciśnienia 60—120 atn. Ciśnienie uzyskuje się nie tylko wskutek wzrostu temperatury, lecz także przez pompowanie reagentów do reaktora. W procesie ciągłym utrzymuje się je na stałym poziomie za pomocą zaworu rozprężającego. Ciśnienie w reaktorze wstępnym powinno w przybliżeniu odpowiadać ciśnieniu w reaktorze głównym.

Temperatura w reaktorze w drugim stadium reakcji powinna wynosić 400—800°C; najkorzystniejszy jest przy tym zakres 560—620°C. Ogrzewanie reaktora może się odbywać w zwykły sposób; najkorzystniej elektrycznie lub gorącymi gazami spalinowymi. Przy wystarczająco dużych jednostkach reaktora wstępnego względnie reaktora głównego należy się jednak spodziewać, że ciepło reakcji

egzotermicznej wystarczy do utrzymywania temperatury reakcji. Możliwe jest także, że pożądaną temperaturę reakcji trzeba będzie utrzymywać także za pomocą dodatkowego chłodzenia.

Chociaż obydwa składniki wyjściowe — benzen i/lub składniki wsadu i chlor — można pompować do reaktora w stanie ciekłym, właściwa reakcja zachodzi w fazie gazowej. W podanych temperaturach reakcji, wynoszących 400—800°C zarówno produkty wyjściowe, jak też produkt końcowy — czterochlorek węgla — znajdują się w stanie nadkrytycznym, to znaczy w stanie gazowym. Sześciochlorobenzen, występujący ewentualnie jako produkt pośredni, znajduje się zgodnie ze swoim ciśnieniem cząstkowym również w postaci pary.

Jako dobre tworzywo reaktora głównego i reaktora wstępnego okazał się nikiel odporny na korozję spowodowaną działaniem chloru i chlorowodoru w temperaturze około 600°C. Najkorzystniejszy jest przy tym czysty nikiel; możliwe jest jednak także zastosowanie jako tworzywa stali o dużej zawartości niklu oraz stopów specjalnych. Naprężenia występujące w reaktorze wskutek działania ciśnienia w wysokich temperaturach przejmuje płaszcz ze stali żaroodpornej.

Reakcję benzenu i/lub produktów wsadu z chlorem należy w sposobie według wynalazku przeprowadzać w sposób ciągły. Nie zużyty chlor można zawracać i ponownie wprowadzać po oddzieleniu czterochloru węgla i częściowym lub całkowitym oddzieleniu ewentualnie występującego sześciorobenzenu i ewentualnie innych powstałych jeszcze produktów ubocznych. Występujący ewentualnie w niewielkich ilościach sześciorobenzen można wprowadzać ponownie; w podanych warunkach temperatury i ciśnienia może on przechodzić ilościowo w czterochlorek węgla. W sposobie wytwarzania czterochloru węgla według wynalazku można, jak to podano wyżej stosować korzystnie zamiast benzenu również mieszaniny benzenu i chlorowanych związków alifatycznych i aromatycznych lub też chlorowane związki aromatyczne.

Stosując nawet bardzo trwałe związki aromatyczne jak na przykład wysoko chlorowane dwufenyle szybkość powstawania czterochloru węgla w porównaniu z szybkością przy stosowaniu benzenu jako jedyne produktu wyjściowego nieznacznie tylko się zmniejsza. Przez podwyższenie temperatury do 750°C lub przedłużenie czasu przebywania na ponad 20 minut lub też zwiększenie nadmiaru chloru do 300% lub też zmianę kilku z wymienionych warunków reakcji, można również bardzo łatwo przeprowadzać trwałe aromatyczne mono- lub polichlorowane związki w czterochlorek węgla z konwersją ponad 80% i wydajnościami ponad 90%.

Stosunek wagowy benzenu do chlorowanych związków aromatycznych może wahać się w granicach 1:99 do 99:1, korzystnie w granicach 5:95 do 20:80.

Pod chlorowanymi związkami aromatycznymi rozumie się monochlorobenzen, dwuchlorobenzen, tróchlorobenzen, tetrachlorobenzen, pentachlorobenzen, heksachlorobenzen, mono- lub polichlorowane naftaleny, antraceny, fenantreny i wyższe skon-

densowane związki aromatyczne, które skondenso- wano z resztkami alicyklicznymi, mono- lub polichlorowane dwufenyle, trórfenyle i związki z większą ilością podstawników fenylowych jak również związki aromatyczne z alifatycznymi łańcuchami bocznymi, mono- lub polichlorowanymi w pierścieniu i/lub w łańcuchach bocznych.

Tego rodzaju związki można wytworzyć według znanych metod, na przykład przez oksychlorowanie związków aromatycznych. Tak na przykład katalityczna reakcja benzenu z tlenem i chlorowodorem prowadzi do mieszaniny monochlorobenzenu, dwuchlorobenzenu i tróchlorobenzenu. W zależności od obranych warunków reakcji można uzyskać przy oksychlorowaniu benzenu lub innych związków aromatycznych również wyższe stopnie chlorowania. Wprowadzony do związków aromatycznych chlor pochodzi z powstającego jako produkt uboczny chlorowodoru, który na przykład powstaje podczas wytwarzania czterochloru węgla z benzenu lub podczas chlorowania związków aromatycznych lub alifatycznych i który w taki sposób można wykorzystać.

Stosowanie mieszanin chlorowanych związków aromatycznych i benzenu przedstawia sobą znaczne korzyści techniczne i ekonomiczne. Dzięki temu możliwa jest przemiana powstających podczas chlorowania związków aromatycznych produktów ubocznych w czterochlorek węgla.

W sposobie według wynalazku stosowane chlorowane produkty mogą również być pozostałościami po chlorowaniu, powstającymi jako produkty uboczne podczas reakcji chlorowania i po oddzieleniu produktu lub głównych produktów reakcji pozostają do dyspozycji jako produkty odpadkowe lub pozostałości. Zamiast mieszanin benzenu i chlorowanych związków aromatycznych można również stosować w sposobie według wynalazku mieszaniny benzenu i chlorowanych związków alifatycznych jako produkty wyjściowe.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że reakcja powyżej wymienionych produktów wyjściowych z chlorem łatwo prowadzi do czterochloru węgla. Również nienasycone chlorowane związki alifatyczne wyróżniające się zwykle bardzo burzliwą reakcją połączoną często z powstawaniem węgla w sposobie według wynalazku w reakcji zwolnionej łatwo przechodzą w czterochlorek węgla. Prędkość reakcji wysoko chlorowanych związków alifatycznych jak heksachloroetan lub perchlorobutan, które zwykle są odporne na dalsze chlorowanie, można przyspieszyć przez dodatek benzenu.

Poza tym wyżej chlorowane związki alifatyczne posiadają szczególnie podczas chlorowania nieznaczne dodatnie ciepło tworzenia tak, że ciepło wypromieniowane przez reaktor jest większe od ciepła powstawania czterochloru węgla. W takich przypadkach mieszanina chlorowanych związków alifatycznych i benzenu posiada tę zaletę, że wyrównuje tworzenie ciepła w reaktorze, ponieważ benzen oddaje przy nadchlorowaniu więcej ciepła niż wyżej chlorowane związki alifatyczne.

Stosunek benzenu do chlorowanych związków alifatycznych może wahać się w szerokich granicach, które obejmują również zanieczyszczenia

benzenu chlorowanymi związkami alifatycznymi lub zanieczyszczanie chlorowanych związków alifatycznych benzenem. Zanieczyszczenia te mogą osiągać 1%, przy czym dokładność wyników analitycznych przy tego rodzaju mieszaninach substancji może ulegać wyraźnym wahaniom. Szczególnie korzystna jest domieszka 2–22% benzenu do chlorowanych związków alifatycznych lub do mieszaniny kilku chlorowanych związków alifatycznych.

Jako chlorowane związki alifatyczne należy rozumieć chlorek metylu, chlorek metylenu, chloroform, chloroacetylen, chlorek winylu, dwu-, trój- i tetrachloroetylen, mono-, dwu-, trój-, tetra-, i heksachloroetany, pojedyncze, wielo- i perchlorowane propany i propeny, butany, buteny, butadieny i pochodne chlorowe wyższych alkanów alifatycznych, alkenów, polialkenów i alkinów i pojedyncze, wielo- i perchlorowane związki cykloalifatyczne jak na przykład heksachlorocykloheksan. Temperatura w strefie przedreakcyjnej powinna być nieco wyższa od temperatury topnienia użytej mieszaniny benzenu i chlorowanych związków alifatycznych. Temperatura w głównej strefie reakcyjnej może w większości przypadków wynosić na przykład o 50°C niżej przy użyciu czystego benzenu. Poza tym reakcja mieszanin benzenu i chlorowanych związków alifatycznych odbywa się według powyższych warunków.

W sposobie według wynalazku można również stosować mieszaniny dowolnych chlorowanych alifatycznych lub aromatycznych związków, którym nie stawia się innych warunków czystości jak ten, że zawartość siarki musi wynosić mniej niż 200 miligramów/kilogram. Przy stosowaniu mieszanin benzenu i chlorowanych związków alifatycznych niewielkiej ilości zanieczyszczeń jak eter, aldehydy, alkohole, kwasy karbonowe, octany nie przeszkadzają reakcji.

Poniższe przykłady wyjaśniają bliżej sposób według wynalazku, przy czym dla celów porównawczych w przykładzie I przytoczono znany sposób postępowania a w dalszych przykładach sposób według wynalazku.

Przykład I. Reakcję przeprowadzono w reaktorze ze stali szlachetnej o pojemności 5 l, wykonanym blachą z czystego niklu. Celem lepszego prowadzenia przepływu wbudowano jeszcze blachy niklowe. Reaktor ogrzewano za pomocą elektrycznego płaszcza grzejnego do temperatury 580°C, mierzonej na zewnętrznej ścianie reaktora. Termopara wewnątrz reaktora wskazywała temperaturę 600°C. Do głowicy reaktora wpompowywano przez otwór wlotowy chlor, a przez drugi otwór wlotowy — benzen. Chlor wprowadzono za pomocą pompy membranowo-tłokowej z chłodzoną głowicą, a benzen — za pomocą zwykłej pompy tłokowej. W dolnej części reaktora znajdował się zawór rozprężający, również z niklu, za pomocą którego utrzymywano ciśnienie w reaktorze na poziomie 60 atn. Rozprężone gazy najpierw chłodzono i wykraplało w bezciśnieniowym oddzielaczu, a następnie w wymrażalnikach.

Ilość wprowadzanego benzenu na godzinę wynosiła 78 g (1 mol). Ilość wprowadzanego chloru na godzinę wynosiła 1200 g (17 moli). Po 20 minutach

prowadzenia procesu zawór rozprężający został zatłoczony i próbę trzeba było przerwać. Podanie wydajności jest wskutek tego niemożliwe.

Przykład II. Stosowano taką samą temperaturę, jak w przykładzie I. Dodatkowo ustawiono jednak przed reaktorem węzownicę wykonaną z rury z czystego niklu o długości 4,20 m i średnicy wewnętrznej wynoszącej 15 mm w taki sposób, że koniec węzownicy uchodził bezpośrednio do głowicy reaktora. Tę strefę reakcji wstępnej utrzymywano za pomocą łaźni olejowej w temperaturze 250°C. Oba składniki wyjściowe — chlor i benzen — pompowano na początku reakcji wstępnej do węzownicy niklowej zamiast do głowicy reaktora. Temperatura wewnątrz reaktora wynosiła od 580 do 600°C a ciśnienie 60 atn. Ilość wprowadzanego benzenu na godzinę wynosiła 78 g (1 mol). Ilość wprowadzanego chloru na godzinę wynosiła 1200 g (17 moli). Próbę przerwano po 8 godzinach. Wydzielono 5620 g czterochloru węgla, to znaczy 76% wydajności teoretycznej. Benzen, który nie został przeprowadzony w czterochlorek węgla, przereagował w sześciochlorobenzen. Benzen przereagował ilościowo. Wydajność z jednostki objętości w jednostce czasu wynosiła 140 g czterochloru węgla na litr pojemności reaktora na godzinę. Czas przebywania w reaktorze wynosił 17,9 minuty przy założeniu, że nastąpiło 100%-owe przereagowanie na czterochlorek węgla. Czas przebywania w strefie reakcji wstępnej wynosił 3,5 minuty przy założeniu, że składniki nie reagowały ze sobą.

Przykład III. Pracowano w takiej samej aparaturze jak w przykładzie I i wprowadzono na godzinę 78 g (1 mol) benzenu i 1275 g (18 moli) chloru do reaktora wstępnego. Ciśnienie wynosiło 80 atn. zaś temperatura wewnętrzna — od 580 do 600°C. Wydajność czterochloru węgla wzrosła do 5920 g (80,2% wydajności teoretycznej).

Przykład IV. Reakcję prowadzono w reaktorze w kształcie pionowej rury ze stali termoodpornej z wykładziną niklową. Długość rury wynosiła 3300 mm, a średnica wewnętrzna — 52 mm. Reagenty — chlor i benzen — pompowano do wewnątrz w temperaturze pokojowej przez dolny koniec reaktora. Mieszaninę reakcyjną odbierano z głowicy reaktora. W tym miejscu znajdowano również zawór rozprężający, za pomocą którego utrzymywano ciśnienie w reaktorze na poziomie 80 atn. Rozprężone gazy poreakcyjne schłodzono i wykraplało najpierw w bezciśnieniowych oddzielaczach, a następnie w wymrażalnikach. Reaktor ogrzewano za pomocą 2 elektrycznych płaszczy grzejnych. Dolny płaszczy grzejny, sięgający do wysokości 1 m, ogrzewano do temperatury maksymalnej 250°C; temperaturę mierzonej za pomocą termopary wewnętrznej. Odcinek ten, obejmujący pojemność reaktora wynoszącą 2 l, reprezentował strefę reakcji wstępnej. Górny płaszczy grzejny ustawiano na temperaturę wnętrza reaktora wynoszącą 600°C; odcinek ten obejmujący pojemność reaktora wynoszącą 5 l, reprezentował reaktor główny. Do tej aparatury wpompowano 78 g (1 mol) benzenu na godzinę, 1140 g (16,1 mola) chloru na godzinę (około 7% nadmiaru). Próbę przerwano po 5 godzinach. Oprócz chlorowodoru, który się ulotnił, i nadmiaru

chloru, które porwały ze sobą jeszcze część czterochloru węgla, zebrano: 3860 g CCl_4 79,3% wydajności teoretycznej, 260 g sześciochlorobenzenu, 11 g sześciochloroetanu, 3 g czterochloroetyleny. Obliczona wydajność z jednostki objętości w jednostce czasu wynosiła 147 g czterochloru węgla na litr pojemności reaktora i godzinę.

Przykład V. Pracowano w takiej samej temperaturze jak w przykładzie IV i ustalono takie same warunki reakcji. Wprowadzono przy tym: 78 g (1 mol) benzenu na godzinę, 1700 g (24 mole) chloru na godzinę (60% nadmiaru).

Po 5 godzinach przebiegu procesu uzyskano kondensat zawierający: 4040 CCl_4 (87,5% wydajności teoretycznej), 149 g sześciochlorobenzenu, 0 g sześciochloroetanu, 0 g czterochloroetyleny.

Obliczona wydajność z jednostki objętości w jednostce czasu wynosiła 162 g CCl_4 na litr pojemności reaktora i godzinę.

Przykład VI. Pracowano w takiej samej aparaturze i w takich samych warunkach jak w przykładzie IV i w przykładzie V i pompowano do reaktora następujące ilości składników wyjściowych: 78 g (1 mol) benzenu na godzinę, 2270 g (32 mole) chloru na godzinę (113% nadmiaru).

Podczas 5 godzin przebiegu procesu zebrano: 4180 g CCl_4 (90,8% wydajności teoretycznej), 115 g sześciochlorobenzenu, 0 g sześciochloroetanu, 0 g czterochloroetyleny. Obliczona wydajność z jednostki objętości w jednostce czasu wynosiła 168 g CCl_4 na litr pojemności reaktora i godzinę.

Przykłady VII—XI. Poniższe doświadczenie wykonano w aparaturze opisanej w przykładzie porównawczym. IV, przy ciśnieniu 80 atn.

W przykładzie XI przeprowadzono reakcję otrzymywania czterochloru węgla w wyższej temperaturze, tak że zwiększony stopień przereagowania nie jest ściśle porównywalny z wartościami z przykładów II—VI. Przykład VII stanowi przykład porównawczy w stosunku do przykładu V.

Przykład XII. Do reakcji stosowano jako reaktor pionowo stojącą rurę ze stali żaroodpornej z wykładziną niklową. Długość jej wynosiła 3300 mm a światło 52 mm. Składniki reakcji chlor, benzen i/lub produkty wsadu wpompowano w temperaturze otoczenia do dolnego końca reaktora.

Mieszaninę gazów reakcyjnych odbierano z głowicy reaktora. W tym miejscu znajdował się zawór rozprężający, za pomocą którego utrzymywano

w reaktorze ciśnienie 80 atmosfer. Rozprężone gazy reakcyjne schładzano i kondensowano początkowo w bezciśnieniowych oddzielaczach, a następnie w zamrażalnikach. Reaktor ogrzewano za pomocą dwóch elektrycznych płaszczy grzejnych. Dolny płaszcz grzejny, sięgający do wysokości około 1000 mm ogrzewano maksymalnie do 250°C. Temperaturę mierzono za pomocą umieszczonego wewnątrz termoelementu. Przestrzeń obejmującą pojemność reaktora o około 2 l stanowiła strefę przedreakcyjną. Górny płaszcz grzejny o długości 2300 mm nastawiono tak, żeby temperatura wewnątrz reaktora wynosiła 660°C. Zasadniczy reaktor stanowił przestrzeń obejmującą 4,6 l pojemności reaktora. Do tej aparatury wpompowano 763 g na godzinę mieszaniny, składającej się z 1,1% benzenu, 82,3% monochlorobenzenu, 4,6% o-dwuchlorobenzenu, 11,6% m+p-dwuchlorobenzenu, 0,1% trójklorobenzenu i 12 kg chloru.

Przy przyjęciu średniego ciężaru cząsteczkowego dla chlorowanych związków aromatycznych jako 118, wpompowano na litr przestrzeni reakcyjnej i godzinę 1,3 mola. Molarny nadmiar wyniósł 88% teoretycznie koniecznej ilości chloru. Po 3 godzinnym okresie reakcji w reaktorze panowały stałe warunki temperatury i przepływu. Produkty reakcji z wyjątkiem chlorowodoru, skondensowano w oddzielaczach i wymrażalnikach. Po oddestylowaniu nadmiaru chloru, co odbywało się w sposób ciągły, otrzymano na godzinę 5640 g czterochloru węgla i 98 g heksachlorobenzenu. Odpowiadało to konwersji 94,7% w przeliczeniu na czterochlorek węgla i 5,3% w przeliczeniu na heksachlorobenzen. Wydajność na pojemność i czas wynosiła 1227 g czterochloru węgla na litr przestrzeni reakcyjnej i na godzinę.

Przykład XIII. W takiej samej aparaturze jaką opisano w przykładzie XII i w takich samych warunkach ciśnienia i temperatury wprowadzono na godzinę 735 g mieszaniny — składającej się z 14,20% monochlorobenzenu, 27,00% o-dwuchlorobenzenu, 0,03% m-dwuchlorobenzenu, 47,60% p-dwuchlorobenzenu, 10,80% ogólnej ilości trójklorobenzenów, 0,40% ogólnej ilości tetrachlorobenzenów i 7,4 kg chloru.

Przyjmując średni ciężar cząsteczkowy mieszaniny jako 147, wpompowano 1,1 mola na litr przestrzeni reakcyjnej. Molarny nadmiar chloru wyniósł 61%. Produkty reakcji uzyskuje się jak w przy-

Przykład Nr	Ilość moli benzenu na 1 l objętości mieszaniny reakcyjnej	Temperatura °C	Nadmiar chloru, % molarowych	Stopień przereagowania, %	Wydajność z jednostki objętości w jednostce czasu, g/l godz.
VII	0,2	600	60	87,5	162
VIII	0,3	600	60	90,4	250
IX	0,4	600	60	91,8	339
X	0,8	600	60	93,1	688
XI	2,0	600	60	97,2	1795

kładzie I. Otrzymano 4280 g czterochloru węgla, co odpowiada wydajności 92,8%, 99 g heksachlorobenzenu, co odpowiada wydajności 7,0%. Wydajność na przestrzeń reakcyjną i czas wynosiła 932 g czterochloru węgla na litr przestrzeni reakcyjnej i godzinę.

Przykład XIV. W takiej samej aparaturze jaką opisano w przykładzie XII, w takich samych warunkach ciśnienia, lecz w temperaturze wewnętrznej 600°C wprowadzono na godzinę 4 g (około 0,05 mola) benzenu, 141 g (0,95 mola) o-dwuchlorobenzenu, 1167 g chloru (45% nadmiaru) i otrzymano, jak to opisano w przykładzie XII 840 g czterochloru węgla (wydajność 91%) i 26 g heksachlorobenzenu (wydajność 9%). Wydajność na pojemność reakcyjną i czas wynosiła 183 g czterochloru węgla na litr i godzinę.

Przykład XV. Postępowano jak w przykładzie XIV. Zamiast o-dwuchlorobenzenu wzięto jednakową ilość moli (0,95 mola = 205 g) 1,2,4-trójklorobenzenu. Otrzymano 824 g czterochloru węgla, co odpowiadało wydajności 89,3% i 29 g heksachlorobenzenu = 10,3% wydajności. Wydajność na przestrzeń reakcyjną i czas wynosiła 179 g/l godz.

Przykład XVI. W takiej samej aparaturze jaką opisano w przykładzie XII i w takich samych warunkach ciśnienia lecz w temperaturze 680° stosowano na godzinę 1106 g mieszaniny z zawartością 5,5% benzenu, 94,5% monochlorobenzenu, 14,5 kg Cl₂ (45% nadmiaru). Otrzymano 8460 g czterochloru węgla na godzinę, co odpowiadało konwersji 91,7%. Wydajność na przestrzeń reakcyjną i czas wynosiła 1840 g/l godz.

Przykład XVII. Stosowano takie same warunki reakcji jak w przykładzie XVI wprowadzając na godzinę 1056 g mieszaniny z zawartością 20% benzenu, 80% monochlorobenzenu i 14,5 kg chloru (41% nadmiaru).

Otrzymano 8760 g czterochloru węgla na godzinę co odpowiadało konwersji 94,8%. Wydajność na przestrzeń reakcyjną i czas wynosiła przy tym 1905 g/l godz.

Przykład XVIII. W takiej samej aparaturze jak w przykładzie XII i w takich samych warunkach ciśnienia, lecz w temperaturze 650°C wprowadzono w ciągu godziny do reaktora: 726 g mieszaniny, składającej się z 50% heksachlorobenzenu i 50% benzenu utrzymywanego w temperaturze 150°C w stanie ciekłym i wpompowanego w tej temperaturze do reaktora i 6,2 kg chloru (82% nadmiaru). Otrzymano 3280 g czterochloru węgla na godzinę, co odpowiadało konwersji 88,6% i 119 g heksachlorobenzenu (10,5% konwersji). Wydajność na objętość i czas wynosiła 714 g (1 godz.).

Przykład XIX. W takiej samej aparaturze jak w przykładzie XII i pod tym samym ciśnieniem, lecz przy temperaturze wewnątrz reaktora 700°C, wprowadzono w ciągu godziny 223 g dwuchlorodwufenyłu, mieszaninę techniczną różnych izomerów, zawierającą prócz tego również 3 do 4% trójklorodwufenyłu i 39 g benzenu i 3,2 kg chloru (30% nadmiaru). Otrzymano 2198 g czterochloru węgla, co odpowiadało 95,2%-wej wydajności.

Wydajność na pojemność i czas wynosiła 478 g/l godz.

Przykład XX. W takiej samej aparaturze jak w przykładzie XII pod takim samym ciśnieniem, lecz w temperaturze wewnątrz reaktora 650°C wprowadzono na godzinę 396 g 1,2-dwuchloronafalenu, ogrzanego do 50°C, 78 g benzenu i 8,5 kg chloru, co stanowiło 105% nadmiaru chloru. Powstało 3768 g czterochloru węgla, co odpowiadało wydajności 94,1%. Wydajność na pojemność i czas wynosiła 316 g/l godz.

Przykład XXI. W takiej samej aparaturze jak w przykładzie XII i pod takim samym ciśnieniem, lecz przy temperaturze wewnątrz reaktora 630°C wprowadzono na godzinę 506 g chloru benzylu i 78 g benzenu i 11,7 g chloru co stanowiło 97% nadmiaru chloru. Otrzymano 4800 g czterochloru węgla, co odpowiadało konwersji 91,6%. Stwierdzono 86 g heksachlorobenzenu, co odpowiadało konwersji 6,0%.

Przykład XXII. Pracując jak w przykładzie XXI, lecz wprowadzając zamiast chloru benzylu taką samą ilość chloru p-chlorobenzylu, otrzymano 3950 g czterochloru węgla, co odpowiadało konwersji 92,1%. Wydajność na pojemność i czas wynosiła 858 g/l godz. Jako produkt uboczny stwierdzono również obecność heksachlorobenzenu.

Przykład XXIII. Do takiej samej aparatury jak podano w przykładzie XII i pod takim samym ciśnieniem lecz przy temperaturze wewnątrz reaktora 650°C wprowadzono na godzinę 535 g mieszaniny składającej się z 92,5% benzenu, 6,1% monochlorobenzenu, 1,4% p-dwuchlorobenzenu i 13,0 kg chloru (84% nadmiaru). Stosując taką samą metodę przerobu jak w przykładzie XII otrzymano 5930 g czterochloru węgla i 65 g heksachlorobenzenu na godzinę, co odpowiadało wydajności 96,2% czterochloru węgla w stosunku do wprowadzonej mieszaniny. Wydajność w stosunku do pojemności i czasu wynosiła 1200 g/l godz.

Przykład XXIV. Do takiej samej aparatury i w takich samych warunkach reakcji jak to opisano w przykładzie XII wprowadzono na godzinę 450 g monochlorobenzenu i 6,4 kg chloru (61% nadmiaru). Przerabiając produkt reakcji w taki sam sposób jak to opisano w przykładzie XII otrzymano 3450 g czterochloru węgla na godzinę, co odpowiadało wydajności 93,4%, 6,2% monochlorobenzenu uległo przemianie na heksachlorobenzen (71 g). Wydajność w stosunku do pojemności i czasu wynosiła 750 g/l godz.

Przykład XXV. W takiej samej aparaturze i pod takim samym ciśnieniem jak podano w przykładzie XII, lecz przy temperaturze wewnątrz reaktora 600°C wprowadzono na godzinę 282 g (1,9 mola) o-dwuchlorobenzenu i 2340 g chloru (34% nadmiaru). Po przerobieniu jak to opisano w przykładzie XII otrzymano 1600 g czterochloru węgla, co odpowiadało wydajności 91% i 48 g heksachlorobenzenu, co wynosiło wydajności 8,9% w stosunku do wprowadzonego dwuchlorobenzenu.

Przykład XXVI. Do reakcji zastosowano pionowo stojący reaktor w postaci rury z żaroodpornej stali z wykładziną niklową. Długość wynosiła 3300 mm a światło 52 mm.

17

jako produkt wyjściowy stosuje się mieszaninę benzenu i chlorowanych związków alifatycznych, przy czym zawartość benzenu wynosi 2—20% wagowych.

6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że stosuje się jako chlorowane związki aromatyczne monochlorobenzen, dwuchlorobenzen, heksachlorobenzen, 1,2-dwuchloronaftalen lub chlorek benzylu.

18

7. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że stosuje się jako chlorowane związki alifatyczne chlorek metylu, chlorek metylenu lub chloroform.

8. Sposób według zastrz. 1—7, **znamienny tym**, że stosuje się jako chlorowane związki alifatyczne dwu-, trój-, tetra-, penta- lub heksachloroetan.

9. Sposób według zastrz. 1—8, **znamienny tym**, że stosuje się jako chlorowane związki alifatyczne chlorek winylu, dwu-, trój- lub tetrachloroetylen.