



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 46051

Kl. 12 o, 2/01

Instytut Przemysłu Organicznego*)

Warszawa, Polska

Sposób katalitycznego odchlorowodorowania sześciochlorocykloheksanów do trójklorobenzenów

Patent trwa od dnia 15 listopada 1960 r.

Jednym z najpoważniejszych obecnie źródeł trójklorobenzenów są tak zwane nieaktywne izomery 1, 2, 3, 4, 5, 6-sześciochlorocykloheksanu (HCH), otrzymywane jako produkt odpadowy w procesie wydzielania γ -izomeru HCH z produktów technicznych.

Trójklorobenzeny otrzymuje się z HCH działaniem roztworów alkaliów, roztworów niektórych soli silnych zasad i słabych kwasów, a także na drodze katalitycznego i termicznego odchlorowodorowania.

Procesy alkalicznego odchlorowodorowania są nieekonomiczne pod względem surowcowym i energetycznym. Ponadto w większości znanych przemysłowych procesów alkalicznego odchlorowodorowania nie ulega przemianie β -izomer HCH.

Procesy katalitycznego i termicznego odchlorowodorowania, z uwagi na obecność gazowego

HCl i wysoką temperaturę reakcji, wymagają aparatury z odpornego korozyjnie tworzywa. Zdolność przerobowa aparatury (liczona na jednostkę objętości) jest w tych procesach znacznie większa niż w procesach alkalicznych, a dodatkową ich zaletą jest uzyskiwanie obok trójklorobenzenów czystego HCl. Ponadto procesy katalitycznego i termicznego odchlorowodorowania nie wymagają stosowania poza katalizatorem, żadnych substancji pomocniczych, takich jak alkalia, rozpuszczalniki, emulgatory.

Znane metody katalitycznego i termicznego odchlorowodorowania różnią się rodzajem stosowanych katalizatorów i warunkami procesu. W znanych procesach ciągłych stosuje się trudny technicznie system wprowadzania surowca w postaci par do reaktora.

Wskutek nieselektywności reakcji wydajności trójklorobenzenów w procesach katalitycznego i termicznego odchlorowodorowania były niższe niż w większości znanych procesów alkalicznych.

Według danych z literatury kontakty pozwalające uzyskiwać produkt o wysokiej, powyżej

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są doc. dr Zygmunt Eckstein, mgr inż. Zdzisław Mazanek i mgr inż. Jan Orłowski.

75% zawartości 1,2,4-trójklorobenzenu, przy zadawalającej wydajności procesu, powyżej 70%, odznaczają się krótkim okresem pracy, są drogie i przeważnie nie kwalifikują się do zastosowania w procesie ciągłym.

Według wynalazku, sposób odchlorowodorowania izomerów 1,2,3,4,5,6-sześcioklorocykloheksanu polega na zastosowaniu jako katalizatorów węgla aktywowanych, przy temperaturach reakcji 220–350°C.

Surowiec wprowadzany jest w stanie stopionym w strefę reakcyjną w ten sposób, że nad i pod miejscem wprowadzenia substratów znajduje się warstwa katalizatora. Obciążenie kontaktu wynosi 0,2–2,5 kg *HCH*/kg kontaktu/godzinę.

Taki sposób prowadzenia procesu zapewnia jego selektywność, dzięki czemu uzyskuje się wysokie wydajności trójklorobenzenu, wynoszące powyżej 90%.

Ponadto otrzymywane produkty zawierają stosunkowo dużo, to znaczy 78–85% 1,2,4-trójklorobenzenu, najcenniejszego spośród izomerów trójklorobenzenu. Uzyskuje się praktycznie całkowitą konwersję sześcioklorocykloheksanów.

Sposób według wynalazku pozwala na ekonomiczne wykorzystanie katalizatora i łatwe odzyskiwanie czystego chlorowodoru. Umożliwia on także zachowanie dobrych warunków bezpieczeństwa technicznego.

Dobrymi katalizatorami tego procesu są węgle aktywowane marki Carbopol. Są to katalizatory tanie i dostępne, odznaczające się długowiecznością.

Przykład: Doświadczenia prowadzono w instalacji schematycznie przedstawionej na rysunku.

Surowiec o składzie:

90% izomeru α - *HCH*

7% izomeru β - *HCH*

3% izomeru γ - *HCH*

wprowadzano w stanie stopionym z topielnika 1 do reaktora 2, z szybkością odpowiadającą obciążeniu kontaktu 2 kg *HCH*/kg kontaktu/godzinę. Kontaktem był handlowy węgiel aktywowany marki Carbopol Z-4, o granulacji 5–8 mm. Temperatura procesu wynosiła 280°C.

Trójklorobenzeny spływały do odbieralnika 3, a chlorowódz pochłaniany był wodą w absorberze 4, z którego odprowadzano kwas solny. Z 1 kg surowca otrzymywano 0,587 kg trójklorobenzenu, co stanowi 94% wydajności teoretycznej. Produkt zawierał 80% 1,2,4-trójklorobenzenu.

Zdolność przerobowa kontaktu wynosiła około 105 kg *HCH*(kg kontaktu).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób katalicznego odchlorowodorowania sześcioklorocykloheksanów do trójklorobenzenu, znamienny tym, że surowiec poddaje się działaniu temperatury 220–370°C, w obecności węgla aktywowanych, jako katalizatorów, stosując obciążenie kontaktu 0,2–2,5 kg *HCH*/kg kontakt/godzinę.
2. Sposób według zastr. 1, znamienny tym, że proces prowadzi się metodą ciągłą w reaktorze rurowym, wprowadzając surowiec w postaci stopionej między warstwy kontaktu.

Instytut Przemysłu
Organicznego

