



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

217 139

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 23 03 81
(21) PV 2095-81

(40) Zverejnené 26 02 82
(45) Vydané 01 09 84

(51) Int. Cl.³ C 07 C 17/02
C 07 C 25/18

(75)

Autor vynálezu LIŠHÁK PAVOL ing., STRÁŽSKE,
HRUŠOVSKÝ MIKULÁŠ prof.dr.ing.DrSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby polychlór-bifenylov chloráciou bifenyly v tavenine

Vynález sa týka spôsobu výroby poly - chlór-bifenylov chloráciou bifenyly v tavenine, pri ktorom sa doahuje v porovnaní so súčasným stavom výrazne vyšší výťažok skupiny izomérov žiadaného chloračného stupňa.

Uvedený cieľ sa dosiahne, keď teplota reakčnej zmesi je v každom okamihu reakcie len o málo vyššia, ako je práve horná hranica jej teploty tuhnutia.

postup je použiteľný aj pri chlorácii iných, štruktúrou podobných typov látok.

Vynález sa týka spôsobu výroby polychlorbifenylov, pri ktorom sa dosahuje vysoký výťažok skupiny izomérov žiadaného chloračného stupňa, a to vplyvom nízkej reakčnej teploty, ktorá sa podľa vopred stanoveného programu v priebehu procesu mení.

Doteraz priemyselne využívaný spôsob prípravy zmesí chlór-bifenylov je založený na chlorácii bifenyly v tavenine plynným chlór v prítomnosti Lewisových kyselín ako katalyzátorov. Proces sa uskutečňuje pri teplotách vyšších, ako je teplota topenia nifenyly - spravidla izotermicky - alebo sa v priebehu reakcie s rastúcim chloračným stupňom reakčnej zmesi jej teplota zvyšuje. Obyčajne býva blízka teplote 90 až 100°C na začiatku reakcie a 110 až 125°C po dosiahnutí druhého chloračného stupňa. Zastúpenie jednotlivých skupín zložiek v reakčnej zmesi závisí od reakčných podmienok, najmä od reakčnej teploty. Pre spôsob chlorácie používaný v súčasnosti, za podmienok popísaných vyššie, je typické nasledujúce zloženie reakčnej zmesi v jednotlivých chloračných stupňoch:

/zastúpenie v mól.% /	1.stupeň	2.stupeň	3.stupeň
bifenyl	18 - 26	1 - 3	0 - 0,5
monochlór-bifenyl	42 - 55	16 - 22	1 - 4
dichlór-bifenyl	18 - 26	46 - 56	15 - 21
trichlór-bifenyl	4 - 9	16 - 22	48 - 60
tetrachlór-bifenyl	0 - 2	3 - 7	15 - 22
pentachlór-bifenyl	-	0 - 0,5	3 - 6

Ďalším spracovaním surového produktu neutralizáciou a destiláciou za vákua sa časť vyššiechlorovaných zložiek odstráni vo forme nespracovateľných destilačných zbytkov. Pri príprave trichlór-bifenylov predstavuje množstvo týchto nežiadúcich vedľajších produktov 6 až 8% celkovej produkcie.

Podstata spôsobu prípravy polychlór-bifenylov podľa vynálezu spočíva v tom, že teplota reakčnej zmesi pri chlorácii bifenyly je v každom okamihu reakcie len o málo vyššia, ako je horná hranica jej teploty tuhnutia. Keďže s rastúcim obsahom viazaného chlóru rastie počet zložiek reakčnej zmesi tvoriacich zložitú eutektikum, uvedená hranica sa posúva v priebehu reakcie k nižším teplotám. Teplota, pri ktorej sa z reakčnej zmesi začína vylučovať nežiadúci kryštalický podiel tvorený niektorou z dominujúcich komponent, je na začiatku reakcie blízka 70°C, postupne klesá, až po dosiahnutí prvého chloračného stupňa je blízka 30°C. Ďalšie znižovanie reakčnej teploty v priebehu chlorácie do druhého chloračného stupňa by bolo sprevádzané tvorbou kryštalického podielu pozostávajúceho v prevažnej miere z izoméru 44'-dichlór-bifenyly. Znižovanie reakčnej teploty pri chlorácii do tretieho stupňa je možné, ale vzhľadom k neúnosnému poklesu reakčnej rýchlosti nie je vhodné.

Prínos spôsobu chlorácie bifenyly podľa vynálezu, pri ktorom sa teplota reakčnej zmesi mení v závislosti na stupni jej nachlôrovania so 70 až 120°C / s výhodou 75 až 80°C / na začiatku reakcie, do 30 až 60°C / s výhodou 35 až 50°C / po dosiahnutí prvého chloračného stupňa, spočíva v tom, že znižovanie reakčnej teploty pri uvedenej reakcii je sprevádzané významným rastom selektivity procesu. V reakčnej zmesi pritom klesá podiel izomérov vyšších chloračných stupňov, ktoré sa pri ďalšom spracovaní stávajú základnou zložkou nespracovateľných vedľajších produktov. Zníženie množstva nespracovateľného odpadu predstavuje jednak ekonomický prínos, jednak - vzhľadom k vysokej perzistencii zložiek odpadu - je žiaduce z hľadiska ochrany životného prostredia pred možnosťou kontaminácie.

Pre ilustráciu je uvedené zloženie reakčnej zmesi v jednotlivých chloračných stupňoch, typické pre spôsob chlorácie podľa vynálezu.

/ zastúpenie v mól. % /	1. stupeň	2. stupeň	3. stupeň
bifenyl	10 - 13	ø	ø
monochlórbifenyl	74 - 78	5 - 9	ø
dichlórbifenyl	10 - 13	82 - 88	1 - 5
trichlórbifenyl	ø	5 - 9	90 - 98
tetrachlórbifenyl	ø	ø	1 - 5

Množstvo nežiadúcich vedľajších produktov vznikajúcich pri destilácii zmesi trichlórbifenyllov pripravenej postupom podľa vynálezu je nižšie, ako 2 % celkovej produkcie.

Príklad postupu

Do intenzívne premiešavanej taveniny bifenylu s prídavkom 0,5 % chloridu železitého, ako katalyzátora, sa po vyhriatí na teplotu 80 °C zavádzal plynný chlór rýchlosťou 8.10⁻⁴ mólu na mól bifenylu za sekundu. Zároveň sa reakčná zmes chladila tak, že jej teplota po 8 minútach bola približne 50 °C, v pätnástej minúte 45 °C, v dvadsiatej minúte dosiahla hodnota 40 °C. V tejto fáze reakcie zodpovedal obsah viazaného chlóru v priemere jednému atómu na jednu molekulu bifenylu / zastúpenie monochlórbifenyllov bolo rovné 76,5 % /. Reakčná teplota sa až do ukončenia reakcie v 60 minúte udržiavala na hodnote 40 °C. Produkt chlorácie obsahoval 94,1 % trichlórbifenyllov. Pri jeho destilácii vznikol zbytok v množstve 1,2 % z násady, pričom destilát mal nasledujúce vlastnosti :

hustota pri 20 °C	1383	kg, m ⁻³
index lomu pri 25 °C	1,6263	
viskozita pri 20 °C	61,2	mm ² .s ⁻¹
teplota tuhnutia	- 26,1	°C
permitivita	5,18	/pri 90 °C 50 c.s ⁻¹ /

Z hľadiska použitia vo funkcii elektroizolačnej kvapaliny je kvalita produktu získaného postupom podľa vynálezu rovnaká alebo lepšia, ako sa dosahuje pri doteraz bežnom spôsobe prípravy, pričom sa zároveň množstvo nespracovateľných vedľajších produktov zníži približne päťnásobne.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob prípravy polychlórbifenyllov chloráciou bifenylu v tavenine plynným chlórrom za prítomnosti katalyzátora typu Lewisovej kyseliny, vyznačujúci sa tým, že teplota reakčnej zmesi počas chlorácie sa znižuje od 70 až 120 °C na začiatku reakcie po 30 až 60 °C pri dosiahnutí prvého chloračného stupňa a zostáva v uvedenom intervale až do ukončenia procesu.