



POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57653

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12 o, 2/01

Zgłoszono: 6.VI.1966 (P 114 974)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 07 c 19/00

Opublikowano: 30.VII.1969

CZYTA
UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr Stanisław Cichomski, Wit Miłek, mgr inż.
Jerzy Przódzik, Jerzy Kołodziejczyk

Właściciel patentu: Zakłady Elektrochemiczne „Ząbkowice”, Ząbkowice
Będzińskie (Polska)

Sposób otrzymywania chloroparafin o wysokiej zawartości procentowej chloru

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania chloroparafin o wysokiej zawartości procentowej chloru wynoszącej 52% — 70% chloru, polegający na bezpośrednim chlorowaniu parafin w obecności nowego typu inicjatorów i katalizatorów.

Chloroparafiny o wysokiej zawartości procentowej chloru otrzymuje się przez chlorowanie stopionych parafin (o temperaturze topnienia najczęściej 48—80°C), w temperaturze 60—90°C. Zakres temperatur chlorowania wynika z jednej strony z konieczności zmniejszenia lepkości chlorowanego medium w celu umożliwienia lepszego kontaktu z chlorem, z drugiej strony stosowany zakres temperatur ograniczony jest małą stabilnością chloroparafin w podwyższonej temperaturze.

Bezpośrednie chlorowanie parafin bez udziału katalizatorów i czynników zapobiegających degradacji łańcuchów parafinowych prowadzi się w temperaturze 60—80°C. Szybkość chlorowania w tym zakresie temperatur jest niezadowalająca, więc w celu jej zwiększenia stosuje się naświetlanie chlorowanego medium promieniami ultrafioletowymi.

Chlorowanie parafin w wyższych temperaturach prowadzi się przy udziale katalizatorów i czynników zwiększających termiczną stabilność parafin. W tym celu stosuje się np. oleinian wapnia, benzoesan wapnia, fenol, glikol etylenowy.

Dotychczas stosowane katalizatory i inicjatory procesu chlorowania umożliwiały wprowadzić uży-

2

skanie produktu o zawartości 40—70% chloru związanego, nie spełniały jednak swej roli w sposób zadawalający i przysparzały trudności w procesie produkcyjnym. Szczególnie naświetlanie promieniami ultrafioletowymi w skali produkcyjnej wymagało specjalnej konstrukcji aparatów i uniemożliwiło prowadzenie procesu chlorowania w wyższych temperaturach. Zapobieganie degradacji łańcuchów parafinowych było niepełne i w trakcie chlorowania powstawały produkty smoliste jako wynik zwęglania parafin, co wymagało uszlachetniania gotowego produktu np. stosowania czynników odbarwiających.

Celem wynalazku jest skuteczny sposób przyspieszenia procesu chlorowania parafin, zwiększenia wydajności surowcowej i zapobiegania degradacji łańcuchów parafinowych podczas chlorowania w podwyższonej temperaturze.

Stwierdzono, że cel ten można osiągnąć przez zastosowanie jako katalizatorów procesu chlorowania parafin, chlorowych pochodnych dwufenylu, a najlepiej tróchlorodwufenylu lub pięciochlorodwufenylu.

Sposób według wynalazku polega na bezpośrednim chlorowaniu parafin o temperaturze topnienia 48—80°C w fazie ciekłej w obecności chlorowych pochodnych dwufenylu, najkorzystniej tróchlorodwufenylu lub pięciochlorodwufenylu użytych jako katalizatorów i inicjatorów tego procesu w ilości 0,25—0,5% wagowych w stosunku do masy para-

fin. Wprowadzenie chlorowych pochodnych dwufenyłu skutecznie zapobiega zwęglaniu się chloroparafin oraz przyspiesza i stabilizuje proces chlorowania. Mieszaninę parafin wraz z katalizatorem i inicjatorem ogrzewa się do temperatury 60°C i poddaje się chlorowaniu gazowym chlorem utrzymując temperaturę w granicach 60—100°C, a najkorzystniej w granicach 80—100°C. Proces chlorowania prowadzi się, aż do uzyskania gęstości produktu 1,25 g/ml w temperaturze 25°C, co odpowiada zawartości 52% chloru związanego.

Proces chlorowania można przyspieszyć wprowadzając w ostatniej fazie chlorowania rozpuszczalnik w postaci czterochloru węgla w ilości dwukrotnie większej od masy parafin poddawanych chlorowaniu. Wprowadzenie czterochloru węgla zmniejsza wydatnie lepkość chloroparafin i ułatwia równomierność doprowadzenia chloru do chlorowanego medium. Czterochlorek węgla wprowadza się do środowiska reakcji w temperaturze 60°C i proces chlorowania prowadzi się w dalszym ciągu pod chłodnicą zwrotną.

Temperatura procesu chlorowania stabilizuje się na poziomie 76°C, to jest na poziomie temperatury wrzenia czterochloru węgla. Stopień schlorowania parafin określa się przez pomiar gęstości chloroparafin w temperaturze 25°C, po uprzednim ich uwolnieniu od rozpuszczalnika. Proces chlorowania kończy się po osiągnięciu gęstości chloroparafin 1,60—1,62 g/ml, co odpowiada zawartości 65—70% chloru związanego. Uzyskane chloroparafiny poddaje się desorbacji strumieniem azotu w celu usunięcia z nich chlorowodoru.

Rozpuszczalnik oddziela się od chloroparafin przez przepuszczenie roztworu ciekłą warstwą przez wymiennik ciepła w temperaturze 100—140°C. Oczyszczony czterochlorek węgla wykorzystuje się w następnym cyklu produkcyjnym. Katalizator i inicjator ze względu na zbliżone do chloroparafin właściwości fizyko-chemiczne pozostają w gotowym produkcie bez ujemnego wpływu na jakość chloroparafin.

Zastosowanie chlorowych pochodnych dwufenyłu w procesie chlorowania parafin umożliwia prowadzenie tego procesu w wyższym zakresie temperatur, co prowadzi do zwiększenia szybkości reakcji bez degradacji łańcuchów parafinowych i bez powstawania produktów zwęglania. Stosowanie katalizatorów i inicjatorów w metodzie według wynalazku wpływa również na zwiększenie stabilności i odporności termicznej parafin zarówno w procesie produkcji jak i podczas przechowywania i użytkowania gotowego produktu.

Przykład. Do kolby trójszyjnej o pojemności 3000 ml zaopatrzonej w mieszadło, wprowadza się

1 kg parafin o temperaturze topnienia 48—51°C i dodaje się 3 g pięciochlorodwufenyłu. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 60°C, a następnie po uruchomieniu mieszadła, doprowadza się gazowy chlor przez rurkę szklaną, poniżej lustra cieczy. Temperaturę reakcji reguluje się szybkością doprowadzenia chloru, utrzymując ją na poziomie 90°C. Chlor gazowy doprowadza się do momentu uzyskania gęstości pobranej próbki kontrolnej 1,25 g/ml, w temperaturze 25°C, co odpowiada zawartości 52% chloru związanego. Do uzyskanego preparatu wprowadza się 2000 g czterochloru węgla i chlorowanie prowadzi się dalej pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 76°C. Proces chlorowania prowadzi się do momentu, aż gęstość pobranej próbki kontrolnej uwolnionej od czterochloru węgla osiągnie 1,62 g/ml w temperaturze 25°C. Otrzymany produkt poddaje się desorbacji strumieniem azotu, aż do całkowitego usunięcia chlorowodoru, po czym przepuszcza się ciekłą warstwą przez wymiennik ciepła w temperaturze 100—140°C, uwalniając go od czterochloru węgla, który wykorzystuje się do następnej operacji chlorowania. Uzyskany produkt zawiera 70% chloru związanego i nie wymaga uszlachetniania.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania chloroparafin o wysokiej zawartości procentowej chloru na drodze bezpośredniego chlorowania węglowodorów parafinowych w fazie ciekłej w obecności katalizatorów **znamienny tym**, że węglowodory parafinowe o temperaturze topnienia 48—80°C chloruje się gazowym chlorem w temperaturze 60—100°C, najkorzystniej w temperaturze 80—100°C w obecności chlorowych pochodnych dwufenyłu, zwłaszcza trójklorodwufenyłu lub pięciochlorodwufenyłu, a gdy gęstość chloroparafin osiągnie 1,25 g/ml w temperaturze 25°C mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się czterochlorkiem węgla w ilości dwukrotnie większej od masy węglowodorów poddawanych chlorowaniu i chloruje dalej w temperaturze 76°C do uzyskania gęstości chloroparafin 1,60—1,62 g/ml w temperaturze 25°C, po czym z produktu po zdesorbowaniu chlorowodoru strumieniem azotu, odparowuje się rozpuszczalnik.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że chlorowanie prowadzi się w obecności 0,25—0,5% wagowych chlorowych pochodnych dwufenyłu w stosunku do masy węglowodorów parafinowych.