



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

210475
(11) (B1)

[22] Prihlásené 12 12 79
[21] (PV 8670-79)

[40] Zverejnené 29 05 81

[45] Vydané 15 02 83

(51) Int. Cl.³
C 07 C 17/12
C 07 C 25/18

[75]

Autor vynálezu

HYŠKA KAREL ing., HUMENNÉ, ČERVENKA ZDENĚK ing., MICHALOVCE,
LIŠHÁK PAVOL ing., STRÁŽSKE a KONTRA ANDREJ, MICHALOVCE

(54) Spôsob prípravy izopropylchlórdifenylov a zariadenie k jeho uskutočňovaniu

1

Vynález sa týka spôsobu prípravy izopropylchlórdifenylov pôsobením chlóru a propylénu na difenyl v prítomnosti katalyzátora a zariadenia k uskutočňovaniu tohto spôsobu, ktoré je usporiadané tak, že chlorácia a alkylácia difenyly prebiehajú za sebou v jednom výrobnom zariadení, pričom ku kontaktu reagujúcich zložiek dochádza v ejektore. Izopropylchlórdifenyly sú málo viskózne až olejovité kvapaliny, vznikajúce vysokou odolnosťou voči tepelnému námáhaniu, vysokou chemickou stabilitou a dobrými dielektrickými vlastnosťami sú podobné polychlórdifenyľom. Môžu ich preto nahradzovať všade tam, kde si to vyžadujú obmedzenia použitia polychlórdifenylov samotných, pre ich nízku biologickú odbúrateľnosť.

Alkylchlórdifenyly slúžia v rôznych odvetviach priemyslu ako základná surovina pre prípravu teplotných, dielektrických, mazacích a hydraulických kvapalín so zníženou horľavosťou, resp. ako zmäkčovadlá do plastických hmôt a kaučuku.

Spôsoby prípravy látok typu izopropylchlórdifenylov neboli v odbornej a patentovej literatúre doposiaľ opísané. Je však známe, že tento postup je možné uskutočniť na základe znalostí o postupoch prípravy chlórovaného a alkylovaného difenyly. Ho-

2

ci sú tieto reakcie odlišného mechanizmu, prebiehajú za podobných reakčných podmienok v prítomnosti rovnakého katalyzátora, tj. Lewisovej kyseliny.

Podľa US patentov č. 1 892 397, 1 892 399 a 1 892 400 pripravujú sa polychlórdifenyly prebublávaním chlóru roztaveným difenylom v železnom reaktore, do ktorého sú pridané železné piliny. Primárnou reakciou chlóru a železnou náplňou vznikne najprv chlorid železitý, ktorý reaguje s difenylom a ďalším chlórrom za vzniku katalytického komplexu. Tento komplex slúži ako tzv. prenášač chlóru a urýchľuje substitúciu v difenylovej molekule. Podľa tohto základného postupu, ktorý je predmetom citovaných patentov sa v priemyselnej praxi uskutočňuje chlorácia difenyly v súčasnosti.

Podobným spôsobom sa pripravuje alkylovaný difenyl, predovšetkým izopropylidifenylyl, alkyláciou difenyly propylénom za prítomnosti bezvodého chloridu hlinitého, prípadne inej Lewisovej kyseliny. Katalytický komplex vzniklý reakciou chloridu hlinitého, difenyly a prípadne chlórrovodíka, umožňuje priebeh substitúcie vodíka na benzénovom jadre izopropyllovou skupinou v dostatočnom výťažku a uspokojivou rýchlosťou. Vyššie uvedený postup prípravy izopropylderivátov difenyly je opísaný v britskom

patentovom spise č. 497 284. Podľa francúzskeho patentu č. 2 164 057 sa pripravujú dielektrické kvapaliny alkyláciou dichlórdifenylovej frakcie s obsahom min. 65 % hmotových 2,4-dichlórdifenylov pri teplote 150 až 200 °C za prítomnosti Lewisových kyselín, pričom sa pripraví kvapalina obsahujúca 0,3 až 1,5 molu izopropylradikálu na 1 mol dichlórdifenylov.

Podľa vynálezu je možné využiť podobnosť podmienok nutných pre uskutočnenie obidvoch reakcií, t. j. chlórácie a alkylácie difenylov pre uskutočnenie chlórácie a alkylácie v unifikovanom zariadení, v ktorom sa súčasne dosahuje vysokých reakčných rýchlostí, pri vysokej konverzii.

Usporiadáním zariadenia podľa vynálezu dochádza k intenzívnemu premiešavaniu reakčnej zmesi a zároveň k využitiu výparného tepla chlóru a propylénu - privádzaných do systému v kvapalnom stave - k odvádzaniu reakčného tepla chlórácie a alkylácie. V druhom stupni reakcie, t. j. pri alkylácii sa tiež využije chlórvoďík, ktorý vznikol počas chlórácie a zostal rozpustný v reakčnej zmesi, ako promotor alkylácie difenylov, čím sa táto reakcia urýchli.

K styku komponent, t. j. chlóru s difenylov, resp. alkénu s chlórdifenylov dochádza v ejektore, v ktorom preteká chlórovaná, resp. alkylovaná látka veľkou rýchlosťou, čím sa vytvára podtlak v najužšom mieste ejektora. Do tohto miesta, kde sa dosahuje súčasne silná turbulencia sa privádza kvapalný chlór, prípadne kvapalný alkén. Výparné teplo alkénu (chlóru) sa v tomto stupni využíva k čiastočnému odvodu reakčného tepla priamo v reakčnej zóne.

Podstata postupu podľa vynálezu je v tom, že sa najprv uskutoční chlórácia difenylov miešaním kvapalného chlóru s difenylov v ejektore pri teplote 80 až 130 °C za prítomnosti bezvodého chloridu hlinitého ako katalyzátoru. Po dosiahnutí potrebného stupňa konverzie sa v tom istom zariadení mieša kvapalný propylén s chlórdifenylov pripraveným v prvom stupni reakcie pri teplote 80 až 200 °C, prednostne pri 140 až 160 °C.

Zariadenie podľa vynálezu pozostáva z čerpadla, ktorého výstup je napojený na ejektor. Do sacieho potrubia ejektora je privedený kvapalný chlór, prípadne kvapalný propylén. Výstup z ejektora je prepojený na dno veže opatrenej chladením. Z veže prepadá produkt do lapača a z jeho spodnej časti je privedený na vstup horeuvedenej čerpadlá. Chlórvoďík sa odvádza z vrchnej časti veže a lapača na ďalšie spracovanie.

Schéma zariadenia na prípravu alkylchlórdifenylov je znázornená na obrázku.

Zariadenie pozostáva z čerpadla 1, na výstup ktorého je napojený ejektor 2. Do ejektora ústí potrubie 3 pre prívod kvapalného chlóru, prípadne pripojený na dno veže 4. Veža 4 opatrená chladiacim zariadením 5

je pomocou prepadového potrubia 6, umiestneného v 2/3 výšky, spojená so zásobníkom medziproduktu a lapačom 7. S týmto aparátom je veža spojená tiež potrubím na odvod chlórvoďíka 9. Spodná časť zásobníka medziproduktu lapača 7, ktorá môže byť tiež opatrená chladením k odvodu reakčného

tepla, je spojená potrubím 8 so sacou stranou čerpadla 1.

Opísaný spôsob prípravy izopropylchlórdifenylov a zariadenie k uskutočňovaniu tohto spôsobu podľa vynálezu sú ďalej ilustrované nasledujúcimi príkladmi:

Príklad 1

Do veže 4 sa načerpá 3 200 litrov roztaveného difenylov, ďalších 1 200 l sa načerpá pomocou prepadového potrubia 6, vedúceho z veže 4 do zásobníka a lapača 7. Celkový objem veže 4 je 5 000 litrov, objem aparátu 7 je min. 2 000 litrov. Do veže 4 sa pridá 20 kg (0,45 hmot. na násadu difenylov) bezvodého chloridu hlinitého. Spustí sa čerpadlo 1 a pri teplote difenylov v aparátoch 80 až 100 °C sa otvorí prívod kvapalného chlóru do ejektora 2. Súčasne sa začne chladiť obsah veže 4 a zásobníka 7. Rýchlosť pridávania chlóru je 200 320 kg/hod. Teplota v priebehu reakcie je 100 až 130 °C. Po dosiahnutí mernej hmotnosti poloproduktu chlórovaného difenylov v systéme 1 340 kg/m³, čo odpovedá priemernému obsahu dichlórdifenylov 54 až 60 % hmotových a obsahu viazaného chlóru 34 až 36 % hmotových, sa chlórácia zastaví. Po prefúkaní prívodného potrubia chlóru a propylénu vzduchom sa začne za súčasného čerpania surového dichlórdifenylov čerpadlom 1 do ejektora 2 pripúšťať kvapalný propylén rýchlosťou 200 až 300 kg/hod. Teplota alkylácie je 140 až 190 °C. Celková spotreba propylénu je 1 200 až 1 300 kg, konverzia propylénu je 100 %.

Vyrobený alkylchlórdifenylov má mernú hmotnosť 1 180 kg/m³ a bod tuhnutia -12 °C.

Príklad 2

Pracuje sa v zariadení ako v príklade 1, množstvá predloženého difenylov a bezvodého chloridu hlinitého sú rovnaké. Spotreba chlóru v prvom stupni syntézy alkylchlórdifenylov je 6 080 kg, rýchlosť chlórácie 200 až 320 kg/hod. chlóru pri teplote 80 až 140 stupňov C. Merná hmotnosť medziproduktu, ktorý obsahuje viac ako 50 % hmot. trichlórdifenylov je 1 380 až 1 390 kg/m³. Naslednou alkyláciou s 1 300 kg propylénu pri teplote 150 až 200 °C pri rýchlosti privádzania propylénu 250 až 300 kg/hod., v rovnakom zariadení pri 100 % konverzii propylénu sa získa monoizopropyltrichlórdifenylov o mernej hmotnosti 1 280 až 1 320 kg/m³ a bodu tuhnutia -10 °C.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Spôsob prípravy izopropylchlórdifenylov diskontinuálnou chloráciou difenylu a alkyláciou chlórdifenylov katalyzovaných Lewisovou kyselinou, vyznačujúci sa tým, že chlorácia aj alkylácia sa uskutočňujú miešaním kvapalného chlôru s kvapalným difenylom a kvapalného propylénu s kvapalným chlórdifenylov, pričom reakcie prebiehajú postupne v spoločnom ejektore na rovnakom katalytickom systéme pri reakčnej teplote 80 až 200 °C.

2. Zariadenie k uskutočňovaniu spôsobu prípravy izopropylchlórdifenylov podľa bo-

du 1, vyznačujúce sa tým, že pozostáva z čerpadla (1), pripojeného na ejektor (2) s potrubím (3) pre prívod kvapalného chlôru a kvapalného propylénu, pričom výstup z ejektora je spojený potrubím s dnom veže (4), opatrenej chladiacim zariadením (5), prepádovým potrubím (6) spojenej s lapečom (7), ktorého dno je potrubím (8) pripojené na vstup čerpadla (1) a vrchná časť je pripojená na potrubie (9) pre odsávanie chlórrovodíka, vedúce k vrchnej časti veže (4).

1 list výkresov

210475

