



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 201 878

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³ C 09 K 5/00

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 18 12 78

(21) PV 8442-78

(40) Zverejnené 31 03 80

(45) Vydané 24 02 83

(75)

Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN ing. DrSc., NOVÁKY

KOVÁČ ŠTEFAN ing., NEMECKÁ NAD HRONOM a

ŽIAK JOZEF ing., PRIEVIDZA

NEDAS JOZEF ing., BRATISLAVA

(54)

Spôsob získavania termostabilných kvapalín

Vynález rieši technicky jednoduchým spôsobom získavanie termostabilných kvapalín, vhodných najmä ako teplotníkov, resp. organických teplotných médií, izoláciou a prípadne ďalšou úpravou vedľajších medziproduktov, resp. produktov následných reakcií petrochemickej výroby dôležitých povrchovoaktívnych látok.

Vynález rieši technicky jednoduchým spôsobom získavanie termostabilných kvapalín, vhodných najmä ako teplonosičov, resp. organických teplonosných médií, izoláciou a prípadne ďalšou úpravou vedľajších medziproduktov, resp. produktov následných reakcií petrochemickej výroby dôležitých povrchovoaktívnych látok.

Je známe, že kvalitné termostabilné kvapaliny, vhodné najmä ako nosiče tepla, či teplonosné médiá, používané hlavne v energetike a v chemickom priemysle majú mať čo možno najvyššiu použiteľnú pracovnú teplotu, chemickú a termickú stabilitu, ohňovzdornosť a čo najvyššiu odolnosť voči výbuchu, nemajú byť toxické, ale majú byť technicky ľahko dostupné, a tým lacné a majú mať čo najnižšiu spotrebu, či straty tepla pri jeho prenose. Tak k najrozšírenejším termostabilným kvapalinám, resp. nosičom tepla patria parafínové ropné oleje (známe pod obchodným názvom Humbletherm 500), použiteľné v hraniciach teplôt od $-20,56$ do 315 °C, o-dichlórbenzén (Dowtherm E) pre oblasť pracovných teplôt od $-17,7$ do 260 °C, eutektická zmes difenylu s difenyléterom (Dowtherm A) pre oblasť teplôt $12,7$ až 398 °C, di- a triarylétery (Dowtherm G) pre teploty od -11 do 343 ; alkylaromatické ropné oleje (Mobiltherm 600) pre rozsah pracovných teplôt od $-20,56$ do 315 °C; hydrogenované terfenyly (Therminol 66) pre teploty od $-3,89$ do 343 °C; polychlorovaný difenyl (Therminol FR-1) pre rozsah od $-3,89$ do 315 °C a polyfenyléter (Therminol 77) pre oblasť pracovných teplôt od 15 do 371 °C [G. L. Golovinskij, Chimičeskaja promyšl. 1975, 21(311)]. Pritom, ak nepočítame k teplonosičom vodu a vodnú paru, tak okolo 40 % všetkých organických teplonosičov tvorí eutektická zmes difenyl (26,5 %) - difenyloxid (76,5 %), používané [D. R. Frikken, K. S. Rosenberg: Chem. Eng. 82, No 12, 86 (1975)] v kvapalnom i v parnom skupenstve pri tlakoch odpovedajúcich teplotám do 330 °C. Aby sa dosiahla aj nízka teplota mraznutia, pridá sa k eutektickej zmesi ešte vyše 50 % hmot. moncizopropylidifenyly, monoetylbidifenyly alebo naftalénu [jap. pat. 73-33 879 (1973)].

Zámerné sa vyrábajú tiež okrem difenyllov, difenyléteru, alkylidifenylov, terfenylov a hydrogenované polyfenylové teplonosné činidlá [J. D. Dard: V.D.I. Ber. (Ver. Dtsch. Ing.) 216, 29 (1974); frano. pat. 2 138 838 (1971) a 2 356 094 (1978); NSR pat. 2 038 565 (1976); jap. pat. 74-36 585 (1974); Chem. Abstr. 81, 93550q; 75-18 473 (1975) a prihl. pat. NSR 2 215 433 (1972)], ďalej chlorované bifenyly a terfenyly [šs. pat. 150 779 (1973)], halogenované arylalkylétery [jap. pat. 78-018 018 (1978)], polyarylény a polyméraromatické zlúčeniny (USA pat. 3 829 518). Potom ako teplonosiče sa vyrábajú aj indány (USA pat. 4 081 489) i polydimetylsiloxán spolu s prísadou 0,1 až 0,5 % fenylnaftylnáminu ako antioxydantu, fenantrén, difenoxydikrezoxysilán [T. N. Andrianova, A. A. Aleksandrov: Chim. promyšl., No 3, 178 (1974)] a bis-(dialkyladamantyl)-benzény (USA pat. 3 760 020), ale aj alkylbenzény a alkylnaftalény alkyláciou benzénu i naftalénu s vyššími olefinmi [jap. pat. 78-017 602 (1978)]. Ich nevýhodou je však jednodušelosť výroby, technická a investičná náročnosť a v niektorých prípadoch menej vhodné vlastnosti uvedených teplonosičov. Tak v prípade polyarylénov, či halogenovaných di- až polyfenylov nevýhodou, napriek ich vysokej termostabilite, je ich nezanedbateľný toxický účinok na živý organizmus, v prípade parafínov masa ich nižšia tepelná stabilita. Preto je evidentná snaha

získavať teplonosiče technicky čo najjednoduchším spôsobom, ktoré by navyše boli fyziologicky nezávadné, napr. zmesi vyšších alkylbenzénov, indánov a tetralínu tlakovou hydrogenáciou (NSR pat. 1 794 018) ich prekursorov. I tento zaujímavý spôsob si však vyžaduje samostatnú hydrogenáciu a potrebu účinného katalyzátora, odolného hlavne voči sírnym zlúčeninám.

Potom prednosti známych teplonosičov využíva a ich získavanie súčasne s výrobou, najmä dôležitých alkylarylsulfonátov sodných rieši spôsob podľa tohto vynálezu.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob získavania termostabilných kvapalín, s výhodou nosičov tepla, resp. teplonosných médií, na báze alkylbenzénov pripravených alkyláciou benzénu chlóralkánmi s 10 až 18 atómami uhlíka, s výhodou s 11 až 13 atómami uhlíka, za katalytického účinku hliníka a/alebo chloridu hlinitého, a/alebo alkénmi s 10 až 16 atómami uhlíka, s výhodou s 11 až 13 atómami uhlíka, za katalytického účinku kyselín, s výhodou Lewisových kyselín, uskutočňuje tak, že surový alkylát benzénu ako medziprodukt výroby alkylarylsulfonátov sa zbaví neskonvertovaných východiskových surovín a katalyzátora, v prípade alkylácie benzénu chlóralkánmi tiež chlorovodíka a v ďalšom, obvykle po rafinácii bieliacou hlinkou a oddelení nečistôt s bieliacou hlinkou, sa oddelia monoalkylbenzény pri tlaku 0,12 až 40 kPa, s výhodou 2 až 10 kPa, pričom destilačný zvyšok s teplotou varu pri tlaku 101,3 kPa nad 250 °C, pozostávajúci prevažne z dialkylbenzénov a trialkylbenzénov sa celý alebo len frakcia z neho izoluje ako termostabilná kvapalina, pričom sa s výhodou odfarbuje i stabilizuje voči oxidácii.

Výhodou získavania teplonosičov podľa tohto vynálezu nie je len ich veľmi dobrá stabilita, fyziologická nezávadnosť, surovinová i nenáročná technická dostupnosť, ale aj možnosť na jednom výrobnom zariadení výrobne, napr. dodecylbenzénsulfonátu sodného, vyrábať aj hodnotný vedľajší produkt, zmes didodecylbenzénov s tridodecylbenzénmi ako teplonosičov, prakticky bez investičnej výstavby. Ak k tomu prirátame ešte technickú možnosť opätovne využiť katalytické komplexy na alkyláciu benzénu alebo na katalýzu nízkomolekulárnej polymerizácie alkénov a diénov, bezodpadovosť výroby alkylarylsulfonátov (AAS) môže mať pozoruhodný význam nielen z hľadiska ekologického, ale aj technicko-ekonomického.

Z hľadiska získavania teplonosičov podľa tohto vynálezu nie je dôležité, či sa dialkylbenzény až tetraalkylbenzény získavajú alkyláciou benzénu halogénalkánmi, najmä chlóralkánmi alebo alkénmi, či zmesou alkénov v alkánoch (napr. dehydrogenizátom n-alkánov), pričom ako katalyzátory sa používajú bežné alkylačné, resp. Friedel - Craftsve katalyzátory, najmä však chlorid hlinitý, resp. hliník spolu s chlóralkánmi ako jeho prekursorom, komplexy chloridu hlinitého s alkylbenzénmi, chlorovodíkom ap., ďalej kyselina fluórovodíková, zlúčeniny fosforu, zmesi bórtrifluoridu s fluorovodíkom alebo chloridom hlinitým ap.

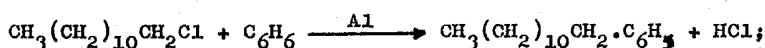
Neskonvertované východiskové suroviny môžu byť okrem benzénu a halogénalkánov C₁₀ až C₁₈ tiež alkény C₈ až C₁₈, ako aj spolu s alkánmi C₈ až C₁₈, alkylaromáty i naftény.

Rafináciu surových alkylátov možno robiť jednak bieliacimi, resp. aktívnymi hlinkami, aktívnym uhlím a ďalšími tuhými látkami s veľkým merným povrohom. Podobne možno odfarbovať aj vlastnú termostabilnú kvapalinu, teda zmes pozostávajúcu v podstate z dialkylbenzénov a trialkylbenzénov aktívnou hlinkou, aktívnym uhlím, práškovým kysličníkom kremičitým, hlinítokremičitanmi, kysličníkom hlinitým a ďalšími tuhými látkami s veľkým merným povrohom. Pravda, prímеси sfarbujuce zmes di- až polyalkylbenzénov do tmavohneda prakticky neškodí termickej stabilite, takže ich nie je zapotreby odstraňovať z funkčných dôvodov, ale iba v odôvodnených prípadoch z estetických príčin. Podobne teplonosiče podľa tohto vynálezu sú dobre teplotne stabilné bez ďalších úprav. Avšak v prípadoch, že sa budú aplikovať za prístupu vzduchu, je vhodné ich stabilizovať voči oxidácii antioxidantmi, napríklad v množstve 0,1 až 0,5 % hmot. Najvhodnejšie sú hlavne známe antioxidanty odporúčané na stabilizáciu polyolefínov a olejov, ako o-substituované butylfenoly, napr. 2,6-di-terc. butyl-4-metylfenol, difenoly s metylénovým alebo sírnym mostíkom, ako napr. 4,4'-metylen-bis-2,2'-dimetyl-6,6'-di-terc. butylfenol a analogické tiobisdialkylfenoly, ako aj zmes fenolov, organických fosforitanov a zinkových solí organických kyselín. Potom sú to diarylamíny, ako fenyl-alfa- a fenyl-beta-naftylamín, fenyl-naftylamín, alkylované arylfosfity, ako aj aminofenoly, najmä p-hydroxydifenylnamín. Potom tiež diamíny, napr. N,N'-tetrametyldiamínodifenylmetán a ďalšie dostupné antioxidanty, hlavne s vysokou teplotou varu a tepelnou stabilitou.

Ďalšie podrobnosti spôsobu podľa tohto vynálezu sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Za intenzívneho miešania sa pri teplote 90 až 95 °C chlorujú n-alkány C₁₁ až C₁₃ prívodom chlóru za neustáleho odvodu vznikajúceho chlorovodíka a neskonvertovaného chlóru, pričom chlorovodík sa vypiera studenou vodou za tvorby kyseliny chlorovodíkovej o kono. 32 až 33 %. Vznikajú v podstate monochlóralkány, ktoré sa v ďalšom vedú spolu s benzénom v hmotnostnom pomere 4,1 hmot. častí benzénu a 3,4 hmot. častí chlóralkánov cez zmešovač do alkylátora. Alkylácia sa uskutočňuje pri teplote 60 až 75 °C za prídavku hliníkových granúl alebo chloridu hlinitého. Z hliníkových granuliek sa "in situ" vytvára chlorid hlinitý ako vlastný alkylačný katalyzátor:



V alkylátoroch vznikajúci chlorovodík a vodík odchádzal spolu s odpareným benzénom v rohom alkylátora do chladičov, v ktorých sa skondenzovali pary benzénu.

Surový alkylát s katalyzátorom sa odvádza cez chladič do usadzovacej nádrže, v ktorej sedimentujú chlorid hlinitý a organické komplexy chloridu hlinitého s alkylbenzénom vo forme hustých kalov, ktoré kontinuálne prepadávajú cez sifónový uzáver do vyrovnávajúcej nádrže. Organické husté kaly (komplexy) sa vedú buď na likvidáciu, hlavne hydrolytickým

štiepením za spolupôsobenia hydroxidu sodného alebo na opätovné využitie ako alkylačného katalyzátora, prípadne tiež ako oligomerizačného a polymerizačného katalyzátora (oligomerizácia a polymerizácia alkénov C_2 až C_6 a diénov C_4 až C_8). Potom sa surový alkylbenzén s alkylmi C_{11} až C_{13} za miešania počas 1 h rafinuje účinkom 1,5 % hmot. bieliacej hlinky pri teplote 40 až 50 °C. Potom sa alkylát prefiltruje, na filtri sa zachytí bieliaca hlinka i s viazanými prísadami. V ďalšom sa alkylát ešte premyje a oddestiluje sa z neho neskonvertovaný benzén, resp. azeotrop benzénu s vodou. Benzén sa ďalej vysuší a vracia späť do alkylácie. Alkylát zbavený benzénom sa ďalej vedie do I. vákuovej kolóny, z ktorej hlavou pri teplote 130 až 150 °C a tlaku 17,33 kPa sa oddestilujú nezreagované n-alkány C_{11} až C_{13} , prípadne s prísadami alkénov a chlóralkánov. Destilačný zvyšok z I. vákuovej kolóny sa vedie ako nástrek do II. vákuovej kolóny, pričom sa predohrieva na 220 °C. Hlavou tejto kolóny pri teplote 160 až 180 °C a tlaku približne 4 kPa odchádzajú pary undecyl- až tridecylbenzénu, s prevažným obsahom dodecylbenzénu. Táto zmes monoalkylbenzénov sa po kondenzácii v ďalšom vedie na kontinuálnu sulfonáciu a potom na neutralizáciu hydroxidom sodným na zmes obsahujúcu okolo 5 % hmot. undecylsulfonátu sodného, približne 86 % hmot. dodecylsulfonátu sodného a 9 % hmot. tridecylsulfonátu sodného, ktorá je finálnym výrobkom.

Destilačný zvyšok z II. vákuovej kolóny pozostáva v podstate z dialkylbenzénov a trialkylbenzénov s alkylmi C_{11} až C_{13} , s prísadami monoalkylbenzénov a tetraalkylbenzénov, má teplotu varu v rozsahu 212 až 330 °C/1,333 kPa, priemernú molekulovú hmotnosť 321, hustotu pri 20 °C $d_4^{20}/910 \text{ kg.m}^{-3}$, kinematickú viskozitu pri 20 °C $53,7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pri 60 °C $11,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, bod vzplanutia 200 °C, bod horenia 228 °C, celkový obsah chlóru 0,01 % hmot. Tento destilačný zvyšok tmavohnedej farby je druhým finálnym výrobkom ako termostabilná kvapalina, resp. nosič tepla vhodný hlavne na prenos tepla, pričom je vhodné stabilizovať ho pred oxidáciou antioxidantmi, najvhodnejšie komerčne dostupnými a používanými na stabilizáciu olejov a polyolefínov.

Príklad 2

Destilačný zvyšok z II. vákuovej kolóny, špecifikovaný v príklade 1, sa ďalej predestiluje diferenciálnou vákuovou destiláciou pri tlaku 1,333 kPa za účelom zníženia jeho farebnosti. Z 1000 g destilačných zvyškov sa v rozsahu teplôt varu 212 až 318 °C/1,333 kPa oddestiluje 910 g produktu, ktorý má hustotu 906 kg.m^{-3} . Vyhodnotenie farebnosti sa urobí meraním priepustnosti svetla vlnovej dĺžky 500 nm. Zatiaľčo destilačný zvyšok z II. vákuovej destilácie zmesi monoalkyl- až trialkylbenzénov s alkylmi C_{11} až C_{13} , špecifikovaný v príklade 1 (vsádka na diferenciálnu vákuovú destiláciu), má priepustnosť svetla 4,5 %, priepustnosť svetla predestilovaného produktu je až 86 % (priepustnosť svetla destilovanej vody je 100 %). Táto predestilovaná zmes dialkylbenzénov, hlavne dodecylbenzénov s menším množstvom trialkylbenzénov je takisto vhodným teplonosným médiom, pričom jeho životnosť zvyšujú prísady 0,1 až 0,5 % hmot. antioxidantov.

Príklad 3

Destilačný zvyšok z II. vákovej kolóny, špecifikovaný v príklade 1, sme rafinovali prídavkom aktívneho uhlia pri teplote 25 až 210 °C a prídavkami aktívnej hlinky pri teplote 25 °C. Zmena farebnosti sa takisto ako v príklade 2 sleduje priepustnosťou (v %) svetla vinovej dĺžky 500 nm cez vzorku a destilované vodu, ktorej hodnotu sme vyjadrili hodnotou 100 %. Dosiahnuté výsledky sme zhrnuli do tab. 1.

Tabuľka 1

Rafinácia dest. zvyšku aktívnym uhlím			Rafinácia dest. zvyšku aktívnou hlinkou		
Teplota (°C)	Množstvo akt. uhlía [% hmot.]	Priepustnosť (%)	Teplota (°C)	Množstvo akt. uhlía [% hmot.]	Priepustnosť svetla (%)
25	5	26,1	25	1	12,0
130	3	39,1	25	5	27,2
130	5	43,5	25	10	48,1
210	5	38,5	25	20	61,8

Príklad 4

Destilačný zvyšok z II. vákovej destilácie zmesi monoalkyl- až trialkylbenzénov ako medziproduktov a vedľajších produktov výroby AAS, špecifikovaný v príklade 1, sa jednak samotný, jednak stabilizovaný s prísadou antioxidantu na báze alkylovaného arylfosfitu (antioxidant AO 6) v množstve 0,1 % hmot. sa podrobia teplotnému namáhaniu pri teplote 250 až 260 °C a sleduje sa tvorba úsad podľa ČSN 66 6255 v závislosti od doby expozície. Získajú sa tieto hodnoty:

Doba teplotného namáhania, resp. doba expozície [h]	Množstvo úsad [% hmot.]	
	Nestabilizované destilačné zvyšky	Stabilizované destilačné zvyšky s 0,1 % hmot. AO 6
30	0,018	0,010
60	0,024	0,013
90	0,035	0,015
120	0,048	0,017
150	0,066	0,020
180	0,082	0,022
200	0,095	0,025

Príklad 5

Za podobných podmienok ako v príklade 1 sa na alkyláciu používajú chlóralkány C_{13} až C_{16} . Nezareagované n-alkány sa po oddelení katalyzátora a benzénu izolujú destilačne pri tlaku 1,6 kPa, pričom sa oddeľuje frakčnou destiláciou o teplotách varu v hraniciach 117 až 190 °C. Monoalkylbenzény sa oddelia destiláciou pri tlaku 0,8 kPa. Teplota na hlavie kolóny je počas destilácie 210 až 285 °C. Destilačný zvyšok s teplotou varu nad 372 °C pri tlaku 101,3 kPa možno použiť ako tepelnosť, resp. termostabilnú kvapalinu.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob získavania termostabilných kvapalín, s výhodou nosičov tepla, resp. teplo-
nosných médií, na báze alkylbenzénov pripravených alkyláciou benzénu chlóralkánmi s 10 až
18 atómami uhlíka, s výhodou s 11 až 13 atómami uhlíka, za katalytického účinku hliníka
a/alebo chloridu hlinitého, a/alebo alkénmi s 10 až 16 atómami uhlíka, s výhodou s 11 až
13 atómami uhlíka, za katalytického účinku kyselín, s výhodou Lewisových kyselín, vyzna-
čujúci sa tým, že surový alkylát benzénu ako medziprodukt výroby alkylarylsulfonátov sa
zbaví neskonvertovaných východiskových surovín a katalyzátora, v prípade alkylácie benzénu
chlóralkánmi tiež chlór vodíka a v ďalšom, obvykle po rafinácii bieliacou hlinkou a odde-
lení nečistôt s bieliacou hlinkou sa oddelia monoalkylbenzény pri tlaku 0,12 až 40 kPa,
s výhodou 2 až 10 kPa, pričom destilačný zvyšok s teplotou varu pri tlaku 101,3 kPa nad
250 °C, pozostávajúci prevažne z dialkylbenzénov a trialkylbenzénov sa celý, alebo len
frakcia z neho izoluje ako termostabilná kvapalina, pričom sa s výhodou odfarbuje i sta-
bilizuje voči oxidácii.