



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

247496

(11)

(B1)

/22/ Přihlášeno 07 06 85
/21/ PV 4068-85

(51) Int. Cl.⁴

C 08 F 32/08

(40) Zveřejněno 15 05 86

(45) Vydáno 15 12 87

(75)

Autor vynálezu

ZELENKA JAN ing., MOST, NAVARA MILAN ing., MEZIBOŘÍ, KVAPIL ZDENĚK,
ČERNÝ JAROSLAV ing., LITVÍNŮV

(54) Způsob výroby pryskyřic z těžkých produktů pyrolýzy

Způsob výroby pryskyřic z těžkých produktů pyrolýzy tepelnou nebo/a katalytickou polymerací frakce monomerních nenasyčených uhlovodíků, pocházející z pyrolýzy a obsahující zejména inden a jeho homology, homology styrenu a další nenasyčené uhlovodíky C₉₋₁₀. Jako výchozí frakce pro polymeraci je vhodný zbytek vakuové destilace frakce pyrolýzního benzinu, nebo destilát z vakuové destilace pyrolýzního oleje nebo zbytek z vakuové destilace veškerého pyrolýzního benzinu.

Při výrobě olefinů pyrolýzou uhlovodíků vznikají kromě základních olefinů C_2 až C_4 i podíly těžší, nenasyceného nebo aromatického charakteru. Nenasycený charakter těchto látek dává základní předpoklad k jejich využití pro výrobu pryskyřic. Jsou známy tzv. benzinové pryskyřice vyráběné na bázi olefinů obsažených v pyrolýzní frakci C_5 , případně i C_{6-7} . Tyto benzinové pryskyřice mohou tvořit levnou, i když nikoli ve všech směrech vyhovující složku nátěrových hmot.

Frakce z pyrolýzy o destilačním rozmezí přibližně 45 až 190 až 200 °C je označována jako pyrolýzní benzin. Zpracovává se obvykle tak, že se destilačně oddělí C_5 frakce, dále silně aromatická C_6 až C_8 frakce /tzv. BTX frakce/ z které se získávají aromáty a zbytek tvoří tzv. C_{9+} frakci. C_{9+} frakce se po hydrogenaci do I nebo II^o používá jako složka motorových paliv, příp. jako rozpouštědlo. C_{9+} frakce obsahuje uhlovodíky C_9 a C_{10} převážně aromatické povahy.

Je znám výrobní postup na využití těžších uhlovodíků z pyrolýzního benzínu pro výrobu světlé pryskyřice obchodního názvu PYROLEN /výrobek BLR/. Základním uhlovodíkem pro tento výrobek je styren a v menší míře C_9 uhlovodíky. Nevýhodou tohoto postupu je, že používá poměrně hodnotnou surovinu s vysokým obsahem styrenu, z které lze vyrábět cenný benzen, příp. toluen různými dealkylačními postupy po předchozí hydrogenaci do I nebo II^o C.

Nejtěžším produktem pyrolýzy jsou tzv. pyrolýzní oleje, což jsou frakce vroucí nad 200 °C. Většinou odpadá jeden pyrolýzní olej, v některých pyrolýzních jednotkách je možnost odtahovat pyrolýzní olej lehčí, tzv. plynový pyrolýzní olej a pyrolýzní olej těžší, tzv. topný pyrolýzní olej.

V porovnání s ostatními produkty pyrolýzy představují pyrolýzní oleje nejméně hodnotné produkty. Je znám postup využití pyrolýzního oleje na výrobu pryskyřic, a to buď přímou polymerací pyrolýzního oleje, nebo atmosféricko-destilačním oddělením jeho nejlehčí částí a polymerací.

V obou případech lze získat pryskyřice, jejichž kvalita však zejména z hlediska tmavé až černé barvy i nižšího bodu měknutí není uspokojivá pro použití v nátěrových hmotách. Tyto pryskyřice lze použít např. jako plastifikátor v gumárenském průmyslu nebo jako lepidla.

Nyní byl nalezen způsob, jak vyrábět pryskyřice z těžších frakcí pyrolýzního benzínu nebo z lehčích frakcí pyrolýzního oleje. Způsob výroby pryskyřic z těžkých produktů pyrolýzy uhlovodíků a uhlovodíkových frakcí tepelnou nebo/a katalytickou polymerací nenasycených uhlovodíků spočívá podle vynálezu v tom, že se polymeraci podrobí frakce z pyrolýzy obsahující zejména inden a jeho homology, homology styrenu a další nenasycené uhlovodíky C_9 až C_{10} , s výhodou zbytek z vakuové destilace pyrolýzního benzínu z vodní vypírky pyrolýzního benzínu o obsahu 35 až 40 % hmot. indenu a 14 až 16 % hmot. metylstyrenu, nebo destilát z vakuové destilace pyrolýzního plynového oleje o obsahu 35 až 40 % hmot. indenu a 6 až 9 % hmot. metylstyrenu nebo zbytek z vakuové destilace veškerého pyrolýzního benzínu po oddělení C_5 -frakce s obsahem 18 až 20 % hmot. indenu, 18 až 24 % metylstyrenu a 50 až 55 % hmot. C_{10} homologů indenu a styrenu.

Výhoda postupu z těžších frakcí pyrolýzního benzínu spočívá v tom, že surovinou je inden a jeho homology a dále homology styrenu C_9 a C_{10} , nikoliv však samotný styren. Získaná pryskyřice je z hlediska barvy vhodná do nátěrových hmot. Výhoda postupu z lehčích frakcí pyrolýzního oleje spočívá v tom, že takto lze zhodnotit relativně nejméně hodnotný produkt pyrolýzy a dále v tom, že vhodným technologickým postupem lze rovněž vyrobit pryskyřice světlé, vhodné do všech nátěrových hmot včetně laků.

Získané pryskyřice se vyznačují vodostálostí, nezmýdelnitelností a vysokým bodem měknutí kolem 100 °C. Tyto pryskyřice mohou navíc vzhledem ke své světlé barvě nahrazovat drahou dovážanou kalafunu.

Frakce požadovaného složení vhodné pro polymeraci lze získat destilační úpravou pyrolýzního benzinu. Vhodnou frakcí je zbytek z vakuové destilace při tlaku 3 až 40 kPa, teplotě ve spodku kolony do 160 °C, výhodně do 130 °C, do níž se jako surovina uvádí podíl pyrolýzního benzinu, který kondenzuje ve vodní pračce pyrolýzního plynu při teplotě na hlavě 30 až 45 °C, ve spodku 70 až 85 °C a tlaku 0,03 až 0,08 MPa, přičemž pyrolýzní benzin získaný primární destilací pyrolýzních produktů obsahuje většinu indenu obsaženého v produktech pyrolýzy, výhodně nad 90 % hmot. a minimální obsah naftalenu, výhodně do 1 % hmot.

Nebo může sloužit jako surovina pro polymeraci destilát z vakuové destilace pyrolýzního plynového oleje při tlaku 2 až 30 kPa, teplotě na spodku kolony do 170 °C, výhodně 140 °C s obsahem naftalenu do 10 %, výhodně 3 % a při minimálním teplotním spádu ve vařáku kolony, přičemž teplotní režim primární destilace je řízen tak, že inden z produktů pyrolýzy přichází v množství nad 50 % do pyrolýzního plynového oleje.

A konečně může být surovinou pro polymeraci zbytek z vakuové destilace veškerého pyrolýzního benzinu, z něhož se destilačně oddělí C_5 -frakce a zbytek se podrobí vakuové destilaci při tlaku 10 až 40 kPa, teplotě v hlavě 75 až 95 °C, ve spodku 140 až 170 °C při minimálním teplotním spádu ve vařáku kolony.

Základem technologického postupu přípravy suroviny pro polymeraci na pryskyřice je zabránění přístupu kyslíku a šetrná vakuová destilace s malým tepelným zatížením na krátkou dobu prodlení při destilaci a ohřevu nástřiku na vyšší teplotu, která má být co nejnižší, max. však 170 °C ve spodku kolony a dále vhodně volený režim tzv. primární kolony, v níž dochází k oddělení pyrolýzních olejů tak, aby vhodný podíl indenu, příp. metylindenu přešel do frakce, z níž je následnou rektifikací získávána surovina pro polymeraci.

Z pyrolýzního benzinu se získá surovina pro polymeraci jako vakuový zbytek. Z pyrolýzního oleje se získá surovina pro polymeraci jako vakuový destilát. Při destilaci lze přidávat inhibitory polymerace, jejichž vliv však není rozhodující.

Pro výrobu světlých pryskyřic je rozhodující, aby monomerní frakce pro polymeraci byla světlá. Tomuto požadavku lze vyhovět vakuovou destilací pyrolýzního oleje za uvedených podmínek, přičemž surovina pro polymeraci je získána jako destilát, který není tak tepelně zatěžován jako destilační zbytek, ani není barevně znečišťován sloučeninami uhlovodíků s kyslíkem, příp. sírou a dusíkem, které jsou v pyrolýzním oleji, i když ve stopách, přítomny a při destilaci se hromadí ve zbytku.

V případě, že je surovina pro polymeraci získávána jako destilát z pyrolýzního plynového oleje, je teplotní režim primární kolony řízen tak, aby větší podíl indenu zůstal v pyrolýzním oleji. Na ověření kvality pryskyřic jako konečného produktu byly provedeny polymerační zkoušky běžným způsobem. Těžiště vynálezu však spočívá v postupu na výrobu vhodné suroviny pro polymeraci, z které lze pryskyřice ekonomicky vyrobit více méně známými postupy.

U výrobního postupu založeného na výše popsaném pyrolýzním benzinu je režim primární kolony řízen tak, že hlavou kolony odchází většina indenu obsaženého v produktech pyrolýzy, ale do destilátu, tedy těžkého pyrolýzního benzinu, nepřechází naftalen. Tyto požadavky jsou dosaženy vhodnou volbou parametrů ovlivňujících teplotní profil primární kolony, zejména množství refluxu.

Dále bylo zjištěno, že je výhodné nevycházet z celého množství pyrolýzního benzinu, tak jak běžně v pyrolýzních jednotkách odpadá, ale vyjít z nejtěžšího podílu tohoto pyrolýzního benzinu. Jedná se o podíl, který kondenzuje ve vodní pračce pyrolýzního plynu při teplotě na hlavě 30 až 45 °C, ve spodku 70 až 85 °C a při tlaku 0,03 až 0,08 MPa. Tento podíl obsahuje většinu při pyrolýze vzniklých polymerovatelných uhlovodíků ve smyslu tohoto vynálezu. Výhodou tohoto postupu je, že na stejné množství suroviny pro polymeraci resp. na stejné množství vyrobených pryskyřic stačí zpracovat méně těžkého pyrolýzního benzinu,

protože žádané uhlovodíky jsou v něm přítomny ve vyšší koncentraci. Tak se dosáhne toho, že rozměry vakuové destilační kolony jsou menší a provozní náklady rovněž nižší.

Pokud se při výrobním postupu založeném na pyrolýzním benzínu vychází z veškerého pyrolýzního benzínu, vede se pyrolýzní benzin nejprve do depentanizéru, kde se oddestiluje frakce C_5 uhlovodíků obsahujících cenný izoprén a zbytek z depentanizéru se vede do vakuové kolony, kde se při tlaku 10 až 40 kPa a teplotě ve hlavě kolony 75 až 90 °C a 150 až 175 °C ve spodku kolony oddestiluje frakce obsahující benzen, toluen, xylen a většinu C_9 aromátů a zbytek s obsahem žádoucího indenu, metylindenu a homologů styrenu se použije jako surovina pro polymeraci na syntetické pryskyřice.

Hlavový produkt z vakuové kolony se může např. hydrogenovat do I^0 a podrobit dealkylaci na benzen, nebo hydrogenovat do II^0 a obsažené aromáty získat extrakcí a destilací, případně se může hydrogenát I^0 nebo II^0 použít jako cenná složka automobilového benzínu.

Výhoda postupu vycházejícího z veškerého pyrolýzního benzínu se projeví na pyrolýzních jednotkách, kde je na zpracování pyrolýzního benzínu instalována kolona, takže lze postup zavést s minimálními úpravami na zařízení. Tímto postupem se získá koncentrace žádaných polymerovatelných látek min. 40 %.

Popsané postupy lze objasnit na následujících příkladech:

P ř í k l a d 1

Těžký pyrolýzní benzin získaný kondenzací pyrolýzního plynu ve vodní pračce pyrolýzního plynu při teplotě ve hlavě 36 °C, ve spodku 80 °C a při tlaku 0,06 MPa byl podroben vakuové destilaci při tlaku 2,4 kPa a teplotě ve vařáku kolony 98 až 100 °C a refluxním poměru 1,0. Bylo získáno 18,3 % destilačního zbytku a 76,7 % destilátu /ztráty 5,0 % vol./.

Složení produktů bylo následující:

Složka	Složení produktů /% hm./	
	destilát	dest. zbytek
C_5 uhlovodíky:		
cyklopentadien	-	0,1
C_6-C_9 nearomáty	1,4	0,1
benzen	0,2	-
toluen	3,8	-
C_8 aromáty:		
p-xylen	2,2	-
m-xylen	6,1	-
o-xylen	5,7	-
etylbenzen	3,1	-
styren	17,9	0,1
C_9 aromáty:		
i-propylbenzen	0,2	-
n-propylbenzen	1,3	0,1
1,3,5-trimetylbenzen	1,7	1,1
1,2,4-trimetylbenzen	5,3	2,1
1,2,3-trimetylbenzen	2,2	6,0
ethyltoluen	10,8	0,8
metylstyren	19,6	14,6
indan	1,0	2,7
inden	8,4	36,8
C_{10+} nearomáty a aromáty	9,1	35,5

Destilační zbytek byl podroben tepelné polymeraci při teplotě 180 °C po dobu 5 hodin a katalytické polymeraci při teplotě 180 °C po dobu 5 hodin s 0,1 % hmot. AlCl_3 .

Získané pryskyřice:

	tepelná polym.	katalytická pol.
výtěžek % hmot.		
na dest. zbytek	20 až 25	22 až 30
bod měknutí kroužek-kulička, °C	102 až 105	95 až 96
barva	světle žlutá až žlutá	světle žlutá až žlutá

P ř í k l a d 2

Pyrolýzní plynový olej o destilačním rozmezí 196 až 320 °C byl podroben vakuové destilaci za tlaku 2,0 kPa, teplotě ve vařáku kolony 98 až 100 °C při refluxním poměru 0,5 a získáno 32,7 % vol. destilátu a 67 % vol. zbytku /dest. ztráty 0,3 % vol./.

Složení destilátu bylo následující:

Složka	Složení destilátu /% hmot./
C_6 - C_9 nearomáty	0,1
C_8 aromáty:	
xyleny	0,2
styren	0,3
C_9 aromáty:	
n-propylbenzen	0,1
1,3,5-trimetylbenzen	0,2
1,2,4-trimetylbenzen	1,1
1,2,3-trimetylbenzen	4,3
etyltoluen	0,8
methylstyren	7,2
indan	2,2
inden	38,5
C_{10+} nearomáty a aromáty /z toho naftalen 0,2/	45,0

Destilát byl podroben tepelné polymeraci při 200 °C po dobu 5 hodin a katalytické polymeraci při 200 °C po dobu 5 hodin s 0,1 % hmot. AlCl_3 . Nezpolymerované podíly byly z produktu vakuově oddestilovány.

Získané pryskyřice:

	Tepelná polym.	Katalytická polym.
výtěžek, % hmot.		
na destilát	23 až 27	28 až 34
bod měknutí		
kroužek-kulička, °C	90 až 96	80 až 85
barva	téměř průhledná až světle žlutá	téměř průhledná až světle žlutá

P ř í k l a d 3

Na provozním zařízení byla z pyrolýzního benzinu o destilačním rozmezí 70 až 190 °C /těžký pyrolýzní benzin/ oddělena C₅ frakce a zbytek byl /bez předcházející hydrogenace/ podroben vakuové destilaci při tlaku 20 kPa, teplotě 162 °C ve spodku kolony a 85 °C ve hlavě. Destilační zbytek byl získán s výtěžností 14 % hmot.

Složení destilačního zbytku: /% hmot./

styren	0,17
indan	2,4
inden	19,5
metylstyren	20,5
dicyklopentadien	3,3
C ₁₀ aromáty	54,1
/homology indenu a styrenu/	

Destilační zbytek byl podroben laboratorní tepelné polymeraci.

Získané pryskyřice:

	tepelná polymerace
výtěžek, % hmot.	20 až 40
bod měknutí	
kroužek-kulička, °C	101 až 102
barva	žlutá

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby pryskyřic z těžkých produktů pyrolýzy uhlovodíků a uhlovodíkových frakcí tepelnou nebo/a katalytickou polymerací nenasycených uhlovodíků vyznačený tím, že se polymerací podrobí frakce z pyrolýzy obsahující zejména inden a jeho homology, homology styrenu a další nenasycené uhlovodíky C₉-C₁₀, s výhodou zbytek z vakuové destilace pyrolýzního benzinu z vodní vypírky pyrolýzního benzinu o obsahu 35 až 40 % hmot. indenu a 14 až 16 % metylstyrenu, nebo destilát z vakuové destilace pyrolýzního plynového oleje o obsahu 35 až 40 % hmot. indenu a 6 až 9 % hmot. metylstyrenu, nebo zbytek vakuové destilace veškerého pyrolýzního benzinu po oddělení C₅-frakce s obsahem 18 až 20 % hmot. indenu, 18 až 24 % hmot. metylstyrenu a 50 až 55 % hmot. C₁₀ homologů indenu a styrenu.