



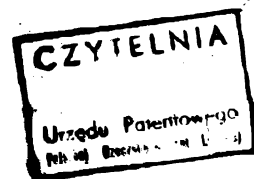
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 03.11.77 (P. 201916)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 21.05.79

Opis patentowy opublikowano: 15.06.1982



Int. Cl.:

F28C 3/04

C07C 7/04

Twórcy wynalazku: Roman Jarawka, Zbigniew Świdorski, Henryk Pi-
larczyk, Władysław Dreksa

Uprawniony z patentu: Zakłady Chemiczne „Blachownia”, Kędzierzyn-
-Kozłe (Polska)

Sposób otrzymywania ciekłych węglowodorowych nośników ciepła

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywa-
nia ciekłych węglowodorowych nośników ciepła,
stosowanych jako medium grzewcze, zwłaszcza do
prowadzenia reakcji chemicznych w wysokich tem-
peraturach. Nośniki ciepła otrzymane sposobem
według wynalazku mogą być również stosowane
jako medium chłodzące dla reakcji chemicznych
egzotermicznych.

W procesach technologicznych, wymagających
ogrzewania substancji do wyższych temperatur,
stosuje się metody ogrzewania przy pomocy cie-
kłych nośników ciepła. Znane i stosowane są jako
nośniki oleje mineralne do temperatury 250°C,
związki węglowodorów do temperatury 400°C oraz
stopione sole od 400°C do 800°C.

Najbardziej powszechnie stosowane są nośniki
drugiej grupy, charakteryzujące się wysoką trwa-
łością termiczną alkilowe związki naftalenu wzglę-
dnie jego pochodne, związki dwufenyłu, trójfenyłu
oraz szereg innych, otrzymywanych na drodze ce-
lowo prowadzonych do ich otrzymywania syntez.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu
otrzymywania nośników ciepła z pominięciem me-
tod polegających na syntezie poszczególnych skład-
ników nośnika.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że polialkiloben-
zeny, produkt uboczny z procesu alkilowania ben-
zenu olefinami, w wyniku zastosowania sposobu

2

według wynalazku, charakteryzuje się znaczną
odpornością termiczną, wymaganą od nośnika cie-
pła.

Sposób według wynalazku polega na tym, że
surowe polialkilobenzeny poddaje się w tempera-
turze 100°—300°C obróbce wodnym roztworem
wodorotlenku sodu. Obróbka roztworem wodorot-
lenku wytwarza zawiesinę, która po schłodzeniu
do temperatury poniżej 100°C zostaje oddzielona.
Obróbka surowca polialkilobenzenowego korzy-
stnie polega na destylacji próżniowej z udziałem
warstwy roztworu wodorotlenku sodu. Po od-
dzieleniu warstwy ługowej, polialkilobenzeny są
poddawane rektyfikacji próżniowej, po czym frak-
cja nośnika ciepła, zawierająca w swym składzie
związki alkilofenyłowe i alkioldwufenyłowe, wrzą-
ca w zakresie 260°—300°C oraz frakcja nośnika
ciepła, zawierająca w swym składzie alkiłowane
węglowodory naftalenu i jego pochodnych, wrząca
w zakresie 300°—400°C, poddawane są termicznej
stabilizacji w temperaturze 200°—300°C. Stoso-
wany w procesie według wynalazku wodorotlenek
sodu posiada stężenie 0,5—5,0% wagowych. Rów-
nocześnie z obróbką wodorotlenkiem sodu prowa-
dzi się kondensację oparów, które zwraca się do
środkowiska alkilacji benzenu.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się kil-
ka frakcji, podczas rektyfikacji próżniowej. Frak-
cja pierwsza, zawierająca w swym składzie dwu-,
trójalkilo- i wyżej podstawione benzeny, wrze w

zakresie do 260°C. Frakcja ta jest zawracana do środowiska alkilacji. Frakcja druga, stanowiąca nośnik ciepła, zawiera w swym składzie związki alkilofenyłowe i alkilodwufenyłowe, wrze w zakresie 260°—300°C. Temperatura robocza tego nośnika wynosi 230°C. Frakcja trzecia, stanowiąca nośnik ciepła, zawiera w swym składzie alkilowane węglowodory naftalenu i jego pochodnych, wrze w granicach 300°—400°C. Temperatura robocza tego nośnika wynosi 280°C. Frakcja czwarta, wrząca powyżej 400°C zawiera w swym składzie alkilowe związki fluorenu i inne, stanowi pozostałość destylacyjną, przeznaczoną do dalszych syntez chemicznych względnie do produkcji sadzy.

Korzystnym skutkiem wynalazku jest to, że z pominięciem procesu syntezy poszczególnych składników nośnika ciepła, z produktu ubocznego otrzymywanego w procesie alkilacji benzenu olefinami, otrzymuje się pełnowartościowe nośniki ciepła, skutecznie mogące zastąpić nośniki dotychczas wyłącznie importowane. Termiczną odporność nośników ciepła mierzy się ilością powstającego węgla w ciągu trwania ich pracy. Dla znanego, importowanego nośnika Therm S 300, składającego się z dwufenyłu i eteru dwufenyłu, wielkość ta kształtuje się następująco:

Czas pracy, dni	Zawartość węgla, % wagowych
0	0,002
300	0,030
500	0,040

Dla nośnika otrzymanego sposobem według wynalazku, zawierającego w swym składzie związki alkilofenyłowe i alkilodwufenyłowe, odporność termiczna wynosi odpowiednio:

Czas pracy, dni	Zawartość węgla, % wagowych
0	0,003
300	0,035
500	0,136

Zasadniczą zaletą sposobu według wynalazku jest to, że pozwala na ominięcie kosztownych procesów syntezy nośnika i pozwala na zaprzestanie kosztownego importu.

Przykład I. Polietylobenzeny o temperaturze wrzenia powyżej 250°C, pochodzące z destylacji alkilatu otrzymywanego w reakcji benzenu z etylenem, wprowadza się w ilości 1000 g do szklanej kolby z dolnym spustem i wyposażonej w mieszadło oraz chłodnicę zwrotną. Po dodaniu 100 g 3% roztworu NaOH miesza się i podgrzewa zawartość kolby do temperatury 100°C utrzymując ją przez 30 minut. Następnie pozostawia się na okres 4 godzin i po tym oddziela się odstaną warstwę dolną. Zawartość kolby poddaje się destyla-

cji próżniowej pod ciśnieniem 19,99 kPa. Odbiera się frakcje o następujących zakresach wrzenia dla warunków normalnych ciśnienia:

frakcja I, wrząca do temperatury 260°C

w ilości 150 g

frakcja II, wrząca w granicach 260°—300°C (zawierająca w swym składzie związki fenyłowe i alkilodwufenyłowe, stanowiące nośnik ciepła)

w ilości 350 g

frakcja III, wrząca w granicach 300°—400°C, (zawierająca w swym składzie alkilowane węglowodory naftalenu i jego pochodnych, stanowiąca nośnik ciepła)

w ilości 200 g

frakcja IV wrząca powyżej 400°C

w ilości 270 g

Ilościowy skład chemiczny nośnika ciepła przedstawia się następująco:

Frakcja II	Frakcja III
związki alkilowe benzenu 3,00%	2,00%
związki fenyłowe i ich alkilowe pochodne 80,00%	37,00%
związki alkilowe naftalenu 13,00%	40,00%
związki alkilowe fluorenu 2,00%	18,00%
inne 2,00%	3,00%

Frakcja II i III, mające własności nośników ciepła, poddaje się stabilizacji termicznej w temperaturze 280°C, w czasie dwu godzin. Po schłodzeniu do temperatury 30°C wymienione frakcje poddaje się filtracji.

Przykład II. Do kotła destylacyjnego wprowadza się w sposób ciągły 1000 kg polietylobenzenu i 100 kg 0,05% roztworu NaOH. Pod ciśnieniem 19,99 kPa destyluje się mieszaninę i otrzymuje się następujące frakcje, o zakresach wrzenia dla normalnych warunków ciśnienia:

frakcja I wrząca do temperatury 260°C

w ilości 150 kg

frakcja II, wrząca w granicach 260°—300°C (zawierająca w swym składzie związki fenyłowe i alkilodwufenyłowe, stanowiąca nośnik ciepła)

w ilości 350 kg

frakcja III, wrząca w granicach 300°—400°C (zawierająca w swym składzie alkilowane węglowodory naftalenu i jego pochodne, stanowiąca nośnik ciepła)

w ilości 200 kg

frakcja IV wrząca powyżej 400°C

w ilości 280 kg

Skład chemiczny frakcji nośników ciepła identyczny jak w przykładzie I. Frakcję I zawraca się do środowiska alkilacji benzenu. Frakcje II i III, mające własności nośników ciepła, poddaje się stabilizacji termicznej w temperaturze 280°C, w czasie 12 godzin. Po schłodzeniu do temperatury 30°C wymienione frakcje poddaje się filtracji.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania ciekłych węglowodorowych nośników ciepła, **znamienny tym**, że surowce polialkilobenzeny z procesu alkilacji benzenu poddaje się obróbce wodnym roztworem wodorotlenku sodu w temperaturze 100°C—300°C, następnie schłodzeniu do temperatury poniżej 100°C i oddzieleniu warstwy wodnej, po czym polialkilobenzeny są poddawane rektyfikacji próżniowej a

frakcja nośnika ciepła, zawierająca w swym składzie związki alkilofenyłowe i alkilodwufenyłowe, wrząca w zakresie 260°C—300°C oraz frakcja nośnika ciepła, zawierająca w swym składzie alkilowane węglowodory naftalenu i jego pochodnych, wrząca w zakresie 300°C—400°C poddawane są termicznej stabilizacji w temperaturze 200°C—300°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że obróbka surowca polialkilobenzenowego polega na destylacji próżniowej z udziałem warstwy roztworu wodorotlenku sodu.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2 **znamienny tym**, że stosuje się wodorotlenek sodu o stężeniu 0,5—5,0% wagowych.

4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że obróbkę wodorotlenkiem sodu prowadzi się z jednoczesną kondensacją oparów, które zawraca się do środowiska alkilacji benzenu.