



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

261 717

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 19 01 87
(21) PV 342-87.L

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 7/05

(40) Zveřejněno 15 07 88
(45) Vydáno 2.1.1990

(75)
Autor vynálezu

VYMĚTAL JAN ing. CSc., VALAŠSKÉ MEZIŘÍČÍ,
ŘEHÁK JINDŘICH ing., OSTRAVA,
ČERVENKA ZDENĚK ing., MICHALOVCE,
MALÍK MILOŠ ing., VALAŠSKÉ MEZIŘÍČÍ

(54)

Způsob přípravy aromatických frakcí

Způsob přípravy aromatických frakcí z destilačních zbytků odpadajících při výrobě ethylbenzenu Friedel-Craftsovým postupem. Destilační zbytky z výroby ethylbenzenu jsou pestrá směs polyethylbenzenů, 1,1-difenylethanu a jeho mono- s diethylhomologů. Ve většině případů se tyto zbytky spalují, aniž by se dále chemicky využívaly. Podstatou je rektifikace uvedených destilačních zbytků s přidávkou 0,01 až 0,5 % hmotnostních hydroxidu alkalického kovu na destilačním zařízení o účinnosti 5 až 50 teoretických pater. Rektifikace se provádí za tlaku 0,1 až 100 kPa. Refluxní poměr při rektifikaci je 1 : 0,01 až 1 : 40, a do destilační násady se v průběhu destilace zavádí vodní pára. Při rektifikaci se odebírají frakce vroucí za atmosférického tlaku v teplotním rozmezí 175 až 185 °C, 185 až 235 °C, 235 až 265 °C, 265 až 320 °C a nad 320 °C. Jímání frakcí lze řídit rovněž podle hodnot indexu lomu při teplotě 20 °C tak, že se odebírá první frakce s indexem lomu 1,490 až 1,495, druhá frakce s hodnotou indexu lomu 1,495 až 1,515, třetí frakce s hodnotou indexu lomu 1,515 až 1,545, čtvrtá frakce s hodnotou indexu lomu 1,545 až 1,555 a pátá s hodnotou indexu lomu nad 1,555.

Vynález řeší způsob přípravy aromatických frakcí z destilačních zbytků odpadajících při výrobě ethylbenzenu Friedel-Craftsovým postupem.

Destilační zbytky z výroby ethylbenzenu jsou pestrou směsí polyethylbenzenů, 1,1-difenylethanu a jeho mono- a diethylhomologů. Ve většině případů se tyto zbytky spalují, aniž by se dále chemicky využívaly. V poslední době se objevily evropské patenty EP 619, EP 621 a EP 622, v nichž se popisuje redestilace těchto zbytků, přičemž se jímá frakce vroucí v rozmezí 255 až 420 °C, resp. 275 až 420 °C za atmosférického tlaku. Získaná frakce se používá jako elektrotechnická kapalina, nahrazující polychlorované bifenyly, jejichž používání je z ekologických důvodů podstatně omezováno. I když využívání druhotných petrochemických surovin pro uvedené účely má značné přednosti oproti derivátům bifenyly, zůstávají průvodními nevýhodami těchto kapalin obtížnost přípravy kapaliny s požadovanými vlastnostmi a stálými parametry, přítomnost látek obsahujících chlor v uvedeném řezu, obtížná biologická degradabilita těchto kapalin a jejich znečištění produkty parciální termické degradace. Uvedené vynálezy využívají také pouze část zbytků po výrobě ethylbenzenu, a to zejména jejich výševroucího podílu.

Některé z uvedených nedostatků řeší způsob přípravy aromatických frakcí z destilačních zbytků z výroby ethylbenzenu Friedel-Craftsovým postupem podle tohoto vynálezu. Jeho podstatou je rektifikace uvedených destilačních zbytků s přídavkem $0,1 \cdot 10^{-1}$ až $5 \cdot 10^{-1}$ % hmotnostních hydroxidu alkalického kovu na destilačním zařízení o účinnosti 5 až 50 teoretických pater. Rektifikace se provádí za tlaku 0,1 až 100 kPa. Refluxní poměr při rektifikaci je 1:0,01 až 1:40, do destilační násady

se v průběhu destilace zavádí vodní pára v množství 10 až 30 % hmotnostních. Při rektifikaci se odebírají frakce vroucí za atmosférického tlaku v teplotním rozmezí 175 až 185 °C, 185 až 235 °C, 235 až 265 °C, 265 až 320 °C a nad 320 °C. Jímání frakcí lze řídit rovněž podle hodnot indexu lomu při teplotě 20 °C tak, že se odebírá první frakce s indexem lomu 1,490 až 1,495, druhá frakce s hodnotou indexu lomu 1,495 až 1,515, třetí frakce s hodnotou indexu lomu 1,515 až 1,545, čtvrtá frakce s hodnotou indexu lomu 1,545 až 1,555 a pátá s hodnotou indexu lomu nad 1,555. První frakce, odebíraná podle popsaného postupu, obsahuje směs izomerních diethylbenzenů, druhá frakce je směsí diethyl- a triethylbenzenů spolu s ostatními homology benzenu, třetí frakce je směsí homologů benzenu a 1,1-difenylethanu, čtvrtá frakce je směsí 1,1-difenylethanu spolu s jeho 3- a 4-methylhomology a pátá frakce je směsí výševroucích uhlovodíků.

Postup podle vynálezu má proti stávajícímu stavu řadu výhod. Předně komplexně využívá petrochemický odpad, jehož vhodnou rektifikací se získají technické frakce použitelné jako významné chemické suroviny, např. jako přísady do automobilových benzínů, při výrobě silikonových olejů, jako výchozí surovina pro výrobu kapalných dielektrik pro výkonové transformátory, kondenzátory, izolační olej pro vysokonapěťové kabely, speciální tlumičové oleje, v textilním průmyslu a pod. Přidávání hydroxidu alkalického kovu a vodní páry v průběhu destilace do destilační násady podstatně snižuje tepelné namáhání destilující kapaliny, umožňuje zkoncentrovat chlorované sloučeniny do prvních frakcí, a tak umožňuje získat surovinu pro elektrotechnické kapaliny s výrazně nižším obsahem těchto sloučenin. Také využití vakuové destilace, a přídavek hydroxidu alkalického kovu umožňuje získat čiré, bezbarvé frakce, které jsou výhodné pro další použití, neboť neobsahují produkty termické degradace destilujících složek.

Konkrétní provedení způsobu dělení destilačních zbytků z výroby ethylbenzenů dle vynálezu popisují následující příklady.

Příklad 1

261 717

27 810 kg destilačního zbytku z výroby ethylbenzenu o složení 36,7 % di- a triethylbenzenů, 8,3 % tetra-, penta- a hexaethylbenzenů, 52,4 % 1,1-difenylethanu a jeho mono- a diethylhomologů, 1,9 % výševroucích neidentifikovaných složek a 100 ppm chloru, bylo smíseno se 30 kg pevného hydroxidu sodného. Získaná směs byla rektifikována na destilační koloně o průměru 1,5 m, výšce 7,8 m, opatřené 35 kloboučkovými patry. Destilace byla prováděna za vakua 0,5 kPa za přívodu páry do destilační násady. Množství přidávané páry činilo při odebírání prvních třech frakcí 10 % na množství odebíraného destilátu a 30 % při odebírání čtvrté frakce. Při rektifikaci byly odebírány celkem čtyři frakce a to první a druhá frakce za refluxního poměru 1:2, třetí frakce za poměru 2:1 a méně a čtvrtá frakce byla odebírána bez refluxu. Prvá frakce v množství 5 500 kg byla jímána v rozmezí destilační křivky 176 až 182 °C a obsahovala zejména isomerní diethylbenzeny a 105 ppm chloru. Druhá frakce v množství 4 700 kg byla jímána v rozmezí destilační křivky 185 až 214 °C a obsahovala zejména isomerní di- a triethylbenzeny a 110 ppm chloru. Třetí frakce v množství 2 500 kg byla jímána v rozmezí destilační křivky 214 až 265 °C a obsahovala zejména tri- až hexaethylbenzeny a 250 ppm chloru. Čtvrtá frakce v množství 9 300 kg byla jímána v rozmezí destilační křivky 265 až 320 °C a obsahovala zejména 1,1-difenylethan a jeho 3- a 4-ethylhomology a 30 ppm chloru. Žádná ze získaných frakcí neobsahovala produkty termické degradace destilujících složek.

Příklad 2

1 394,8 g suroviny z příkladu 1 bylo rektifikováno na koloně o účinnosti 30 teoretických pater a za vakua 25,8 kPa. K destilační násadě bylo přidáno 1,5 g pevného hydroxidu draselného a po odvodnění násady azeotropickou destilací s prvními podíly suroviny bylo zařízení ponecháno čtyři hodiny pod totálním refluxem. Poté byla odebírána první frakce v množství 721 g při refluxu 1:30 v teplotním rozmezí 128 až 195 při daném vakuu. Podle GLC analýzy obsahovala tato frakce 36,1 % m- a p-diethylbenzenu, 3,3 % o-diethylbenzenu, 22,2 % 1,3,5-, 10,4 % 1,2,4- a 1,8 % 1,2,3-triethylbenzenu, 4,9 % m- a p-ethyltoluenu a 1,2 %

isomerních tetraethylbenzenů. Druhá frakce byla odebírána při refluxním poměru 1:40, v množství 59 g v teplotním rozmezí 195 až 210 °C. Tato frakce obsahovala z identifikovaných složek 11,3 % 1,2,4-triethylbenzenu, 9,2 % isomerních tetraethylbenzenů, 3,1 % pentaethylbenzenu, 10,2 % hexaethylbenzenu a 8,5 % 1,1-difenylethanu. Třetí frakce byla jímána při refluxu 1:1 v teplotním rozmezí 210 až 255 °C v množství 368 g. Tato frakce obsahovala 31 % 1,1-difenylethanu, 22 % 3-ethyl a 4-ethyl-1,1-difenylethanu a 1 % 1,2-difenylethanu. Destilační zbytek v množství 230 g byl uschován pro další zpracování.

Příklad 3

1 408,2 g suroviny z příkladu 1 bylo rektifikováno na koloně o účinnosti 35 teoretických pater za atmosferického tlaku. K destilační násadě bylo jednorázově přidáno 0,2 g hydroxidu sodného a průběžně byla přidávána vodní pára. Po ustavení dynamické rovnováhy byl zahájen odběr frakcí. Prvá a druhá frakce byla odebrána v množství 725 g a její index lomu byl 1,495 při 20 °C. Třetí frakce v množství 63 g měla index lomu 1,529 při 20 °C. Čtvrtá frakce byla získána v množství 380 g a byla charakterizována indexem lomu 1,552 při 20 °C. K destilačnímu zbytku o hmotnosti 232 g pak bylo přidáno 230 g destilačního zbytku z druhého příkladu. Po snížení tlaku na 0,3 kPa byla do destilační násadě opět zavedena vodní pára v množství 30 % na množství destilátu. Při refluxu 1:4 bylo jímáno 29 g zbytku čtvrté frakce v teplotním rozmezí destilační křivky 300 až 320 °C. Pátá frakce byla jímána v teplotním rozmezí destilační křivky 320 až 360 °C v množství 277 g při refluxním poměru 1:0,3.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

261 717

Způsob přípravy aromatických frakcí z destilačních zbytků odpadajících při výrobě ethylbenzenu Friedel-Craftsovým postupem, vyznačující se tím, že se ke zbytku přidá 0,01 až 0,5 % hmotnostních hydroxidu alkalického kovu, načež se rektifikuje na destilačním zařízení o účinnosti 5 až 50 teoretických pater, za tlaku 0,1 až 100 kPa, za refluxního poměru 1:0,01 až 1:40 a za přídavku vodní páry v množství, které odpovídá 10 až 30 % hmotnostního odebíraného destilátu, přičemž se odebírají frakce na základě rozmezí bodu varu 175 až 185 °C, 185 až 235 °C, 235 až 265 °C, 265 až 320 °C a nad 320 °C, měřeno za atmosferického tlaku, a/nebo na základě hodnot indexu lomu 1,490 až 1,495, 1,495 až 1,515, 1,515 až 1,545, 1,545 až 1,555 a nad 1,555, měřeno při teplotě 20 °C.