



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

203171
(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁵
C 07 C 39/16

(22) Přihlášeno 12 09 77
(21) (PV 5920-77)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 12 09 76
(P-192402) Polská lidová republika

(40) Zveřejněno 30 05 80

(45) Vydáno 15 10 83

(72)
Autor vynálezu

KIEDIK MACIEJ, GLIWICE, GRZYWA EDVARD, VARŠAVA,
KOŁT JÓZEF, ZABRZE, TERELAK KAZIMIERZ, CZYŻ JERZY a
NIEZGODA ANNA, KĘDZIERZYN-KOŹLE (PLR)

(73)
Majitel patentu

INSTYTUT CIEŹKIEJ SYNTEZY ORGANICZNEJ „BLACHOWNIA”,
KĘDZIERZYN-KOŹLE (PLR)

(54) Způsob zpracování odpadních produktů při výrobě difenylolpropanu

1

Vynález se týká způsobu zpracování odpadních produktů, které se tvoří při výrobě difenylolpropanu, nazývaného též dian.

Při výrobě difenylolpropanu kondenzací acetonu s fenolem v přítomnosti kyselých katalyzátorů se tvoří odpadní produkty, nehledě na hlavní produkty, které obsahují isomery difenylolpropanu, ostatní vedlejší produkty, dehtovité látky a určité množství difenylolpropanu. Jsou známy různé metody, kterými lze zpracovávat tento odpad. Nejčastěji užívané metody spočívají v termickém rozkladu sloučenin obsažených v tomto odpadu, za současného oddestilování produktů, které se tvoří. Termický rozklad lze provádět bez použití katalyzátoru nebo s použitím kyselin, nejčastěji kyseliny sírové, jako katalyzátorů. Proces bez katalyzátoru se provádí při teplotě nad 300 °C. V obou případech se získávají produkty, které obsahují hlavně fenol a isopropylfenol a rovněž značné množství koksovitých zbytků. Štěpení dianových odpadů při vysoké teplotě je nevýhodné tím, nehledě na nízký výtěžek, že složení získaných produktů je nepříznivé; z nich pouze fenol je vhodný pro přímé zpracování na dian recyklizací do kondenzačního procesu. Použití katalyzátorů při rozkladném procesu zpracování odpadů z výroby dianu přispívá ke snížení teploty procesu a

2

k získání produktů vhodných k opětné přeměně v dian. Řešení popsané v US pat. číslo 3 466 337 je příkladem použití kyselých katalyzátorů, jako je kyselina p-toluensulfonová, benzensulfonová a fosforečná a hydrogen síran sodný. Rozkladný proces se provádí při teplotě nižší než 300 °C a za sníženého tlaku. Při této metodě lze získávat rovněž pouze fenol z produktů, které jsou použitelné při syntéze dianu, a množství tohoto fenolu činí až 1,5 mol na 2 mol vázaného fenolu, obsaženého v odpadu.

Na druhé straně použití bazických katalyzátorů, jako je hydroxid sodný, uhličitán sodný, fenolát sodný nebo octan sodný, umožňuje získávat destilát v dobrém výtěžku, při teplotách od 150 do 230 °C a za sníženého tlaku, při čemž zmíněný destilát obsahuje fenol a p-isopropylfenol jako hlavní složky. Oba tyto produkty lze vracet do procesu a převádět na difenylolpropan, poněvadž jsou podrobeny reakci, ze které rezultuje difenylolpropan, v přítomnosti kyselých katalyzátorů za definovaných podmínek.

Při řešení podle sovětského patentu číslo 303 314 se používá hydroxidu sodného a hydrogenuhlitanu sodného jako katalyzátorů, v množství 0,1 až 5,0 % hmot. a rozkladný proces se provádí při teplotě 150 až 300 °C a za sníženého tlaku v rozmezí 66,5 až 19995

Pa, s výhodou v proudu netečného plynu, přičemž se získává až 75 % hmot. destilátu. Tento destilát obsahuje okolo 45 % hmot. fenolu, více než 50 % hmot. p-isopropylfenolu, jeho ortho-isomeru a dimerů. Destilát se potom smíchá s dalším množstvím fenolu a podrobí reakci v přítomnosti měniče kationtů KU-2. V patentovém spise byly uvedeny příklady provedení na rozklad odpadu pouze s použitím hydroxidu sodného a hydrogenuhlíčitanu sodného, zatímco bylo obecně nárokováno použití iontů alkalických kovů, zejména iontů sodíku.

Při výzkumu tohoto problému bylo nalezeno, že ze sloučenin obsahujících ionty kovů alkalických zemin pouze málo jich vykazuje katalytickou účinnost při termickém rozkladu dianu a derivátů dianu. Při teplotě až do 250 °C a za vakua byla objevena vysoká aktivita hydroxidu sodného a nízká aktivita uhlíčitanu sodného a síranu sodného, zatímco takové sloučeniny, jako je chlorid sodný, šťavelan sodný, vinan sodný a další sloučeniny obsahující ionty alkalických kovů nevykazují žádnou katalytickou účinnost ani při teplotě vyšší než 300 °C. Současně bylo nalezeno, že teploty vyšší než 250 °C mají negativní vliv, který se projevuje ve zvýšeném množství koksovitých zbytků a rovněž v nevýhodném složení destilátu. To se týká zejména katalyzátorů se slabší aktivitou, jako je uhlíčitan sodný a síran sodný. Jak vyplývá z provedených pokusů, nejvhodnější ze známých katalyzátorů pro termický rozklad dianových odpadů je hydroxid sodný.

Když se provádí termický rozklad dianových odpadů za přítomnosti hydroxidu sodného jako katalyzátoru a s použitím získaného destilátu, ve směsi s čerstvým fenolem, při syntéze dianu prováděné v přítomnosti iontoměnné pryskyřice jako katalyzátoru, bylo mimo očekávání objeveno, že aktivita katalyzátoru postupně ubývalo, přičemž tento úbytek, začínající po 100 až 200 hodinách provozu, přesáhl 30 až 40 % počáteční aktivity. Pro srovnání byla provedena kondenzace za totožných podmínek s použitím čerstvých výchozích látek acetonu a fenolu a nebyla nalezena žádná patrná změna v aktivitě katalyzátoru po době 2000 hodin provozu. Byl vysloven předpoklad, že ztráta aktivity měniče kationtů může souviset s typem katalyzátoru použitého při procesu termického rozkladu dianových odpadů. Negativní účinek použití hydroxidu sodného jako katalyzátoru při termickém rozkladu dianových odpadů se pravděpodobně projevuje pouze při takové technologii, při které se používá měničů kationtů pro katalyzování reakce při syntéze dianu.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že se dianové odpady zahřívají v přítomnosti fosforanu sodného jako katalyzátoru, v množství 0,01 až 0,5 % hmot., při teplotě od 150 až do 250 °C a za sníženého tlaku v rozmezí 666,5 až 6665,0 Pa. Jako výsledek se získá destilát obsahující fenol, o- a p-isopropenyl-

fenol a jejich dimery ve výtěžku okolo 40 až 75 % hmot., vztaženo na výchozí množství dianových odpadů. Získaný destilát se doplní čerstvým fenolem nebo fenolem a acetonem a uvádí do styku se silně kyselým měničem kationtů, jako je například Wofatit KPS, Zerolit 225, Wofatit OK-80, přičemž o- a p-isopropenylfenol a jejich dimery reagují s fenolem za vzniku dianu, který se potom izoluje známými metodami. Když se proces realizuje popsáním způsobem není po 2000 hodinách provozu měniče kationtů patrný pokles jeho aktivity.

Způsob podle vynálezu je ilustrován následujícími příklady provedení.

Příklady provedení

Příklad 1

Destilační kolona o objemu 5 m³, opatřená topným pláštěm, vyhříváným parou o tlaku 4040 kPa a míchadlem spojeným s chladičem, recipientem vakua a parním ejektorem k vytváření vakua v aparatuře, se naplní 3000 kg dianových odpadů. Do kolony se přidá 300 g fosforanu sodného a potom se obsah postupně zahřívá po dobu 8 hodin až na konečnou teplotu 245 °C, za udržování vakua okolo 666,5 Pa v koloně. Jako výsledek rozkladu se získá 1230 kg destilátu, který obsahuje 24 % hmot. fenolu a 21 % hmot. p-isopropylfenolu. Získaný destilát se doplní 1300 kg čerstvého fenolu a nechá cirkulovat vrstvou měniče kationtů Wofatit KPS v množství 100 litrů po dobu 18 hodin při teplotě 90 °C. Směs po reakci obsahuje 10 % hmot. dianu. Tato směs se uvádí do krystalizátoru opatřeného chladičím pláštěm a potom, po ochlazení na 45 °C, se oddělí krystalický adukt dianu s fenolem odstředěním. Získaný adukt se podrobí vakuové destilaci za tlaku 3332,5 Pa, aby se oddělil fenol; dále se získá surový dian obsahující 1,2 % hmot. fenolu, ze kterého se zbytek fenolu vyžene přímou parou, takže se dosáhne jeho obsahu 0,1 % hmot. Takto se získá 350 kg dianu s teplotou tuhnutí 152,5 °C.

Příklad 2

Do zařízení jako v příkladu 1 se naplní 3300 kg destilačních odpadů z izolace dianu a 15 kg fosforanu sodného, potom se náplň zahřívá za vakua 2666 Pa za postupného zvyšování teploty po dobu 4 hodin až na 240 °C. Takto se získá 2300 kg destilátu, který obsahuje 26 % hmot. fenolu a 23 % hmot. p-isopropylfenolu. Tento destilát se potom smísí s 3000 kg fenolu a 200 kg acetonu a směs se potom nechá cirkulovat ložem měniče kationtů Wofatit OK 80 o objemu 500 litrů, po dobu 10 hodin a při teplotě 75 °C. Z takto získaného reakčního produktu, obsahujícího 27 % hmot. dianu se dian oddělí způsobem popsáním v příkladu 1. Výtěžek je 1200 kg dianu s teplotou tuhnutí 154 °C.

Příklad 3

Zařízení jako v příkladu 1 se naplní 3500 kg dianových odpadů a 4 kg fosforanu sodného, potom se obsah zahřívá za vakua 1333 Pa po dobu 6 hodin až na konečnou teplotu 247 °C. Získá se 2300 kg destilátu obsahujícího 25 % hmot. fenolu a 22 % hmot. p-isopropylfenolu. Tento destilát se poté smíchá s 3100 kg fenolu a 210 kg acetonu a nechá cirkulovat ložem měniče kationtů Wofatit KPS o objemu 600 litrů po dobu 9 hodin, při teplotě 80 °C. Z resultující reakční směsi obsahující 20 % hmot. dianu se produkt oddělí jako v příkladu 1 a získá se 1250 kg dianu s teplotou tuhnutí 154,5 °C.

Příklad 4

Laboratorní reakční aparatura, sestávající z reaktoru o objemu 3000 ml s pevným ložem měniče kationtů Wofatit KPS v množství 100 g, topného zařízení a cirkulačního čerpadla, se naplní 1000 g destilátu získaného termickým rozkladem dianových odpadů způsobem popsaným v příkladu 3 a 1350 g čerstvého fenolu. Potom se takto připravená reakční směs nechá cirkulovat pomocí cirkulačního čerpadla po dobu 20 hodin při

teplotě 78 °C, čímž se získá zreagovaná směs obsahující 25 % hmot. dianu. Tuto operaci lze opakovat 100krát, aniž by byla patrná inaktivace měniče kationtů v průběhu 2000 hodin funkce lože. Získaná směs z posléze zmíněného pokusu obsahuje 26 % hmot. dianu.

Příklad 5 (srovnávací příklad)

Zařízení jako v příkladu 1 se naplní 3500 kg dianových odpadů a 5 kg pevného hydroxidu sodného, potom se obsah zahřívá za vakua 1066,4 Pa po dobu 5 hodin až na konečnou teplotu 241 °C. Získá se 2550 kg destilátu obsahujícího 27 % hmot. fenolu a 29 procent hmot. p-isopropylfenolu. Poté se 1000 gramů tohoto destilátu smíchá s 1450 g fenolu a nechá cirkulovat měničem kationtů Wofatit KPS, který je v reaktoru umístěn stejně jako v příkladu 4, po dobu 15 hodin při teplotě 76 °C. Získaná zreagovaná směs obsahuje 28 % hmot. dianu. Tato operace byla 10krát zopakována. Od 5. zkoušky byl pozorován postupný pokles obsahu dianu ve zreagované směsi až na 16 % hmot. v 10. zkoušce. To svědčí o snižování aktivity použitého měniče kationtů.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob zpracování odpadních produktů vznikajících při výrobě difenylolpropanu, katalytickou pyrolýzou, vyznačující se tím, že se pyrolýza provádí v přítomnosti fosfora-

nu sodného v množství 0,01—0,5 % hm., při teplotě 150 až 250 °C a za sníženého tlaku v rozmezí 666,5 až 6665,0 Pa.