



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

233782

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 05 04 83
(21) (PV 2355-83)

(51) Int. Cl.³

C 07 C 15/46

(40) Zveřejněno 13 08 84

(45) Vydáno 15 08 86

(75)
Autor vynálezu

REISS JIŘÍ ing., ŠEDIVÝ FRANTIŠEK ing., JÚZA ANTONÍN,
VYORAL LEOPOLD ing. CSc., HAVLU VÁCLAV ing., NOVOTNÝ MILOSLAV ing.,
KRALUPY nad VLTAVOU

(54) Způsob zpracování vařákové kapaliny z výroby styrenu

Způsob zpracování vařákové kapaliny z výroby styrenu řeší otázku zpracování vařákové kapaliny z výroby styrenu se zpětným získáváním volného monomeru. Zpracování se provádí destilací a pro její usnadnění se k vařákové kapalině přidává ropná frakce s bodem varu vyšším než je bod varu volného monomeru. Nejvhodnějším se jeví topný olej v množství 2 až 90 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů směsi.

Vynález se týká způsobu zpracování vařákové kapaliny z výroby styrenu oddestilováním volného monomeru.

Je známo, že při výrobě styrenu vznikají oligomerní a polymerní sloučeniny styrenu, které se s nečistotami hromadí ve vařacích rektifikačních kolon. Vakuovým oddestilováním styrenu z vařákové kapaliny vzniká viskózní kapalina obsahující vedle oligomerních a polymerních podílů ještě okolo 25 až 30 % volného monomeru. Další destilací monomeru brání zejména rychlý vzrůst viskozity vařákové kapaliny. Vařáková kapalina s takto sníženým obsahem volného monomeru bývá označována jako styrenové zbytků či styrenová smola. Aplikace doposud známých metod zpracování vařákové kapaliny z výroby styrenu, respektive styrenových zbytků, jako jsou depolymerace, ředění toluenem, využití jako nátěrové hmoty a podobně vykazují řadu nevýhod.

Depolymerace vařákové kapaliny, která vyžaduje investice do stavby depolymeračního zařízení a další přívod energie pouze snižuje množství styrenových zbytků. Další metody zpracování vařákové kapaliny z výroby styrenu, respektive styrenových zbytků, mají společnou nevýhodu v tom, že neumožňují získat sbírací monomerní styren ze styrenových zbytků. V současné době styrenové zbytků představují nepříjemný odpad, jehož využití jako nátěrové hmoty či spalování (bez využití tepla) je obtížné.

Výše uvedené nedostatky nemá způsob zpracování vařákové kapaliny z výroby styrenu oddestilováním volného monomeru podle vynálezu, při němž se k vařákové kapalině před začátkem destilace nebo v jejím průběhu přidá ropná frakce, s výhodou topný olej, s bodem varu vyšším než je bod varu volného monomeru minimálně s bodem varu 160 °C, v množství 2 až 90 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů směsi. Zvláště výhodné je přidávat ropnou frakci v množství 10 až 50 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů směsi.

Tento způsob umožňuje bez dalších investic a prakticky nezměněné spotřebě tepelné energie získat z vařákové kapaliny z výroby styrenu prakticky všechny volný monomerní styren. Styrenové zbytků s přidavkem ropné frakce tvoří i po oddestilování volného monomeru při teplotách nad 70 °C nepříliš viskózní kapalinu, což usnadňuje její transport a případné spalování. Styrenové zbytků zpracované podle vynálezu s vhodným množstvím ropné frakce tvoří za obvyklých teplot (-30 až +30 °C) nelepivou, plastickou, částečně elastickou hmotu s podstatně sníženým zápachem, jejíž vlastnosti se s časem významně nemění. Tato skutečnost může významně rozšířit možnosti využití styrenových zbytků, například ve hmotách sloužících k zalévání spár, ke tmelení, ke tvorbě vodoodpudivých a impregnačních vrstev, k přípravě nátěrových hmot a podobně.

Dále uvedené příklady vysvětlují způsob zpracování vařákové kapaliny z výroby styrenu.

Příklad 1

60 hmotnostních dílů vařákové kapaliny z výroby styrenu, tj. směsi obsahující 15,3 % hmotnostní polymeru styrenu, 0,3 % hmotnostních tetrameru styrenu, 1,8 % hmotnostních trimeru styrenu, 8,5 % hmotnostních dimeru styrenu, 2,7 % hmotnostních alfa-methylstyrenu, 2,2 % hmotnostní těkavých látek do bodu varu 180 °C a 3,7 % hmotnostních nečistot, bylo odpařováno v laboratorní rotační odparce při teplotě 80 °C a tlaku 3 kPa po dobu 15 minut. Bylo získáno 35 hmotnostních dílů destilátu obsahujícího 93,0 % hmotnostních styrenu, 3,9 % hmotnostních alfa-methylstyrenu a 3,1 % hmotnostních nečistot (ethylbenzen, xylen, kumen a další) a 25 hmotnostních dílů zbytku, obsahujícího 36,9 % hmotnostních polymeru styrenu, 0,7 % hmotnostních tetrameru styrenu, 4,3 % hmotnostních trimeru styrenu, 20,6 % hmotnostních dimeru styrenu, 26,6 % hmotnostních volného monomeru styrenu, 1,1 % hmotnostních alfa-methylstyrenu, 0,9 % hmotnostních těkavých látek do bodu varu 180 °C a 8,9 % hmotnostních nečistot, při dané teplotě ve formě homogenní viskózní kapaliny ($\eta = 6,0 \text{ Pa.s}$ při 80 °C). Takto získaná vařáková kapalina je obdobou styrenových zbytků (styrenové smoly) z výroby styrenu.

P ř í k l a d 2

25 hmotnostních dílů zbytku po destilaci z příkladu 1 bylo odpařováno v laboratorní rotační odparce při teplotě 95 °C a tlaku 3 kPa po dobu 20 minut. Bylo získáno 4,3 hmotnostních dílů destilátu, obsahujícího 92,3 % hmotnostních styrenu, 3,8 % hmotnostních alfa-methylstyrenu a 3,9 % hmotnostních nečistot a 20,6 hmotnostních dílů zbytku s obsahem 12,1 % hmotnostních volného styrenu, při dané teplotě ve formě velmi viskózní kapaliny ($\eta = 74 \text{ Pa.s}$ při 80 °C). Dalšímu zpracování v laboratorní rotační odparce, či rotační filmové odparce brání prudce rostoucí viskozita zbytku.

P ř í k l a d 3

Smícháním 20 hmotnostních dílů zbytku po destilaci z příkladu 2 a 6 hmotnostních dílů lehkého topného oleje (ropná frakce s bodem varu 250 až 320 °C) byla při 80 °C vytvořena homogenní mírně viskózní kapalina. Tato kapalina byla odpařována v laboratorní rotační odparce při teplotě 95 °C a tlaku 3 kPa po dobu 10 minut. Bylo získáno 1,6 hmotnostních dílů destilátu obsahujícího 89,1 % hmotnostních styrenu, 3,6 % hmotnostních alfa-methylstyrenu a 7,3 % hmotnostních nečistot a 24,3 hmotnostních dílů zbytku s obsahem 4,11 % hmotnostních volného monomerního styrenu, při dané teplotě ve formě homogenní kapaliny s dostatečně nízkou viskozitou (21,0 Pa.s při 80 °C).

P ř í k l a d 4

Smícháním 20 hmotnostních dílů zbytku po destilaci z příkladu 2 a 100 hmotnostních dílů lehkého topného oleje byla při 80 °C vytvořena homogenní kapalina s nízkou viskozitou srovnatelnou s viskozitou čistého topného oleje. Tato kapalina byla odpařována v laboratorní rotační odparce při teplotě 80 °C a tlaku 3 kPa po dobu 15 minut. Bylo získáno 1,8 hmotnostních dílů destilátu, obsahujícího 86,1 % hmotnostních styrenu, 3,4 % hmotnostních alfa-methylstyrenu a 10,5 % hmotnostních nečistot a 118 hmotnostních dílů zbytku s obsahem 0,8 % hmotnostních volného styrenu ve formě homogenní kapaliny s nízkou viskozitou srovnatelnou s viskozitou čistého topného oleje.

P ř í k l a d 5

Smícháním 25 hmotnostních dílů zbytku po destilaci z příkladu 1 a 6 hmotnostními díly ropné frakce o bodu varu 180 až 260 °C byla vytvořena homogenní kapalina o nízké viskozitě. Tato kapalina byla odpařována v laboratorní rotační odparce při teplotě 75 °C a tlaku 8 kPa po dobu 25 minut. Bylo získáno 6,1 hmotnostních dílů destilátu, obsahujícího 87,5 % hmotnostních styrenu, 3,3 % hmotnostních alfa-methylstyrenu a 9,2 % hmotnostních nečistot a 24,8 hmotnostních dílů zbytku s obsahem 4,13 % hmotnostních volného monomerního styrenu při dané teplotě ve formě homogenní kapaliny s dostatečně nízkou viskozitou ($\eta = 18 \text{ Pa.s}$ při 80 °C).

P ř í k l a d 6

60 hmotnostních dílů vařákové kapaliny z výroby styrenu (o složení podle příkladu 1) bylo smícháno se 2 hmotnostními díly lehkého topného oleje. Směs byla odpařována v laboratorní rotační odparce při teplotě 90 °C a tlaku 3 kPa po dobu 30 minut. Bylo získáno 41,1 hmotnostních dílů destilátu, obsahujícího 91,2 % hmotnostních styrenu, 3,8 % hmotnostních alfa-methylstyrenu a 5,0 % hmotnostních nečistot a 20,7 hmotnostních dílů zbytku s obsahem 3,73 % hmotnostních volného styrenu při dané teplotě ve formě viskózní homogenní kapaliny.

P ř í k l a d 7

Příklad 6 byl zopakován s tím rozdílem, že k 60 hmotnostním dílům vařákové kapaliny bylo přidáno 6 hmotnostních dílů ropné frakce o bodu varu 290 až 340 °C. Směs byla odpařo-

vána v laboratorní rotační odparce při teplotě 110 °C a tlaku 3 kPa po dobu 25 minut. Bylo získáno 41,4 hmotnostních dílů destilátu, obsahujícího 91,1 % hmotnostních styrenu, 3,9 % hmotnostních alfa-methylstyrenu a 5,0 % hmotnostních nečistot a 24,4 hmotnostních dílů zbytku s obsahem 2,1 % hmotnostních volného styrenu, při dané teplotě ve formě homogenní kapaliny s dostatečně nízkou viskozitou ($\eta = 24 \text{ Pa.s}$ při 80 °C). Při laboratorní teplotě ztuhne zbytek po tomto zpracování vařákové kapaliny na nelepivou, plastickou, částečně elastickou slabě zapáchající tuhou látku. Tyto vlastnosti se s časem, ani se změnami teplot v rozmezí -30 až +30 °C významně nemění.

P ř í k l a d 8

Smícháním 25 hmotnostních dílů styrenových zbytků z výroby styrenu (tj. směsi obsahující 3,1 % hmotnostních trimeru styrenu, 18,2 % hmotnostních dimeru styrenu, 1,0 % hmotnostních alfa-methylstyrenu, 0,8 % hmotnostních těkavých látek do bodu varu 180 °C, 26,4 % hmotnostních volného monomeru styrenu a 50,5 % hmotnostních polymeru včetně tetrameru a nečistot ($\eta = 6,4 \text{ Pa.s}$ při 80 °C) a 6,2 hmotnostních dílů lehkého topného oleje při 80 °C byla vytvořena homogenní, dobře tekutá kapalina. Tato kapalina byla odpařována v laboratorní rotační odparce při teplotě 95 °C a tlaku 3 kPa po dobu 10 minut. Bylo získáno 5,9 hmotnostních dílů destilátu, obsahujícího 89,7 % hmotnostních styrenu, 3,9 % hmotnostních alfa-methylstyrenu a 6,4 % hmotnostních nečistot a 25,2 hmotnostních dílů zbytku s obsahem 3,82 % hmotnostních volného monomeru styrenu, při dané teplotě ve formě homogenní kapaliny s dostatečně nízkou viskozitou ($\eta = 22 \text{ Pa.s}$ při 80 °C). Při laboratorní teplotě ztuhne takto zpracované zbytky na nelepivou, plastickou, částečně elastickou slabě zapáchající tuhou látku. Tyto vlastnosti se s časem, ani se změnami teplot v rozmezí -30 až +30 °C významně nemění.

P ř í k l a d 9

Postup z příkladu 8 byl zopakován s tím rozdílem, že bylo přidáno 17 hmotnostních dílů lehkého topného oleje. Směs byla odpařována v laboratorní rotační odparce při teplotě 80 °C a tlaku 3 kPa po dobu 20 minut. Bylo získáno 5,8 hmotnostních dílů destilátu, obsahujícího 89,1 % hmotnostních styrenu, 3,9 % hmotnostních alfa-methylstyrenu a 7,1 % hmotnostních nečistot a 36 hmotnostních dílů zbytku s obsahem 3,22 hmotnostních volného styrenu, při dané teplotě ve formě velmi dobře tekuté homogenní kapaliny ($\eta = 1 \text{ Pa.s}$ při 80 °C).

P ř í k l a d 10

Postup z příkladu 8 byl zopakován s tím rozdílem, že bylo přidáno 2,8 hmotnostních dílů lehkého topného oleje. Směs byla odpařována v laboratorní rotační odparce při teplotě 100 °C a tlaku 3 kPa po dobu 10 minut. Bylo získáno 5,9 hmotnostních dílů destilátu, obsahujícího 90,4 % hmotnostních styrenu, 3,9 % hmotnostních alfa-methylstyrenu a 5,7 % hmotnostních nečistot a 21,8 hmotnostních dílů zbytku s obsahem 3,83 % hmotnostních volného styrenu při dané teplotě ve formě viskózní homogenní kapaliny.

P ř í k l a d 11

Postup z příkladu 8 byl zopakován s tím rozdílem, že místo lehkého topného oleje bylo přidáno 10,8 hmotnostního dílu ropné frakce o bodu varu 290 až 340 °C. Směs byla odpařována v laboratorní rotační odparce při teplotě 110 °C a tlaku 3 kPa po dobu 20 minut. Bylo získáno 6,1 hmotnostních dílů destilátu, obsahujícího 90,8 % hmotnostních styrenu, 4,0 % hmotnostních alfa-methylstyrenu a 5,2 % hmotnostních nečistot a 29,5 % hmotnostních dílů zbytku s obsahem 2,15 % volného styrenu, při dané teplotě ve formě homogenní kapaliny s dostatečně nízkou viskozitou.

Příklad 12

Postup z příkladu 8 byl zopakován s tím rozdílem, že bylo přidáno 10,8 hmotnostního dílu lehkého topného oleje a směs byla odpařována na filmové rotační odparce ERGON při teplotě 110 °C, tlaku 5 kPa a průtoku 2,2 kg/h. Bylo získáno 6,3 hmotnostního dílu destilátu, obsahujícího 88,7 % hmotnostních styrenu, 4,0 % hmotnostních alfa-methylstyrenu a 7,3 % hmotnostních nečistot a 29,4 hmotnostního dílu zbytku s obsahem 1,80 % hmotnostních volného styrenu při dané teplotě ve formě velmi dobře tekuté homogenní kapaliny ($\eta = 2,6 \text{ Pa.s}$ při 80 °C). Při laboratorní teplotě ztuhnou takto zpracované zbytky na nelepivou, plastickou, částečně elastickou slabě zapáchající tuhou látku. Tyto vlastnosti se s časem, ani se změnami teplot v rozmezí od -30 až +30 °C významně nemění. Zahříváním zpracovaných zbytků na teplotu 200 až 220 °C po dobu 4 hodin byl dále snížen zápach a částečně snížena plasticita zbytků.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob zpracování vařákové kapaliny z výroby styrenu oddestilováním volného monomeru, vyznačující se tím, že se k vařákové kapalině před začátkem destilace nebo v jejím průběhu přidá ropná frakce, s výhodou topný olej, s bodem varu vyšším, než je bod varu volného monomeru, minimálně s bodem varu 160 °C, v množství 2 až 90 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů směsi.

2. Způsob zpracování vařákové kapaliny podle bodu 1, vyznačující se tím, že množství přidávané ropné frakce je 10 až 50 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů směsi.