



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

219 595
(11) (B1)

[51] Int. Cl.³

C 07 C 11/02

[22] Prihlášené 31 07 81
[21] PV 5835-81

[40] Zverejnené 30 04 82

[45] Vydané 30 09 85

[75]
Autor vynálezu

ČIHA Miloslav, RNDr., REVÚS Miloš, Ing.,
MIKULEC Jozef, Ing., Bratislava

[54] Spôsob prípravy lineárnych alkénov a alkánov

Vynález sa týka spôsobu prípravy lineárnych alkénov zo zberových a odpadových surovín.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že sa termickému rozkladu podrobí výhradne alebo sčasti, prípadne pri nepretržitom postupe striedavo, odpadný a zberový polyetylén, pigmentovaný s kysličníkom titaničitým, pri teplote 400 až 460 °C za tlaku rovného alebo blízkeho atmosferickému, v prúde inertného plynu, pričom sa prúd plynu a pár pred predlohou ochladí len nad teplotu tuhnutia produktových uhľovodíkov a pary sa vedú vrstvou kvapalného produktu.

Význam vynálezu spočíva v príprave n-alkénov zo zberových a odpadových surovín pre výrobu biologicky odbúrateľných tenzidov a detergentov.

(54) Spôsob prípravy lineárnych alkénov a alkánov

1

Vynález sa týka spôsobu prípravy lineárnych alkénov a alkánov zo zberových a odpadových surovín.

Pre výrobu biologicky odbúrateľných tenzidov a detergentov sú potrebné n-alkény, pričom je výhodné, keď je ich dvojité väzba na konci (alfa-olefíny), alebo blízko konca reťazovitej molekuly. Je známy rad postupov, ktorými možno takéto n-alkény pripraviť, napr. polymerizáciou etylénu pomocou Ziegler-Nattových katalyzátorov, katalytickou dehydrogenizáciou alebo nekatalytickým krakovaním n-alkénov. Pri deštruktívnych metódach sa vychádza z definovaných, nerozvetvených alkánov, získaných napr. adsorpciou na molekulových sitách alebo klatratovaním s močovinou. Tieto technológie značne zdražujú parafinickú surovinu a v konečnom dôsledku aj detergenty pre použitie napr. v domácnosti.

Je ďalej známe, že zmes n-alkénov a n-parafínov vzniká tiež termickou deštrukciou polyetylénu. Napr. podľa Japan Kokai Tokyo Koňo 80 71, 789 z 30. 5. 1980/22. 11. 1978 Agency of Industrial Sciences and Technology sa pyrolizujú odpadné polyolefíny, aby sa získali oligoméry a) alebo uhľovodíkové oleje. V príklade sa vychádza z polyetylénových granúl, pyrolyzuje sa pri 420 °C v polyolefinickej tavenine a pri 300 °C nad jej hladinou 5 hodín pričom sa získa 91,2 % hmot. zmesi uhľovodíkov C₅ až C₃₃.

Podľa práce Schmidt F., Illes Vendel: Pyrolýza organických odpadov v Magyar Asvanyolaj és Földgázkiserl. Intézet Kol. 1980 20, 117-32, boli pyrolizované pri teplote 380 až 500 °C odpady z polyetylénu, polypropylénu, aglomerátov, polystyrénu alebo PVC. Polyolefíny dali 72 až 94 % kvapalných produktov a 6 až 18 % plynných produktov. Kvapalný produkt sa skladá z alkánov, alkénov a aramátov.

V citovaných patentoch a publikáciách nie je uvedená vhodnosť takto získaných olefínov pre použitie na výrobu tenzidov, ani ich relatívne zastúpenie v pomere k parafínom.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že sa termickému rozkladu podrobí výhradne alebo sčasti, prípadne striedavo, odpadný a zberový polyetylén, pigmentovaný kyslíčnikom titaničitým, pri teplote 400 až 460 °C za tlaku rovného alebo blízkeho atmosférickému, v prúde inertného plynu, pričom sa prúd plynu a pár pred predlohou ochladí na teplotu vyššiu alebo rovnú 40 °C produkovaných uhľovodíkov a zvyšné pary sa vedú vrstvou kvapalného produktu.

Spôsob prípravy alkénov a alkánov zo zberových a odpadových surovín podľa tohto vynálezu je význačný tým, že sa termic-

2

kému rozkladu podrobí odpadný polyetylén pigmentovaný kyslíčnikom titaničitým, napr. vrecúška od mlieka zo zberu, alebo aspoň časť násady tvorí tento pigmentovaný zberový a odpadový materiál. Pyrolytický rozklad tohto materiálu v slabom prúde inertného plynu, napr. dusíka, prebieha v rozmedzí 400 až 460 °C. Rozklad začína za približne atmosférického tlaku pri 400 až 410 °C, veľmi intenzívne prebieha od 435° a končí pri 450 až 460 °C. Mierne katalytický účinok pigmentu umožňuje dosahovať vyššie výťažky produktu a najmä olefínov do C₁₈, žiadúcich pre pracie detergenty, pričom získané olefíny nie sú rozvetvené, aké vznikajú pri katalytickom krakovaní parafínov. Pravdepodobne je to spôsobné tým, že kyslíčnik titaničitý môže v tavenine polyolefinu katalyzovať len samotný rozpad makromolekúl, nakoľko však nie je v styku s parnou fázou nad taveninou, nevplyva na izomerizáciu fragmentov. Výhoda vynálezu spočíva aj v tom, že asi 35 % olefínov má dvojité väzbu na konci molekuly a neobsahujú viac koncových metylových skupín než olefíny, pripravené známymi spôsobmi bez prítomnosti kyslíčnika titaničitého, čo svedčí o tom, že nie sú podstatne rozvetvené.

Úsadám pevných uhľovodíkov z aerosólu, ktorý sa najmä na počiatku termického rozkladu tvorí, sa podľa tohto vynálezu zabráňuje tým, že sa pary pred predlohou ochladzujú na teplotu vyššiu ako rovnú 40 °C a predloha je upravená tak, aby ochladené pary a prúd inertného plynu prechádzali v priamom styku (prebublávali) kvapalným kondenzátom. Až za predlohou prechádza inertný plyn, zbavený prevažnej časti organických pár, vodným alebo soľanovým chladičom, kde sa zbaví najľahších podielov skondenzovateľných uhľovodíkov a môže sa recirkulovať do krakovacieho reaktora známym spôsobom.

V porovnaní so známymi postupmi sa podľa tohto vynálezu v postupe s mikrodispergovaným oxidom titaničitým získa produkt, obsahujúci 59,7 % frakcie do C₁₃ vrátane, obsahujúci olefíny, parafíny a prakticky žiadne aromáty. Preto je aj parafinická zložka po spracovaní olefínov svojou štruktúrou a zložením vhodná ako surovina pre oxidáciu na masťné alkoholy, alebo pre chloráciu pre výrobu alkylbenzénov. Termický rozklad polyolefinu možno viesť takmer do konca bez zmeny zloženia produktu a znížia sa straty odplynov. Podľa vynálezu prebieha rozklad rýchlejšie ako podľa citovaných známych spôsobov.

Vplyv kyslíčnika titaničitého možno dokázať aj pri pyrolýze voskovitých prvkých podielov z výroby polyetylénu (vysokotla-

kového). Bez použitia kysličníka titaničitého ako katalyzátora je výťažok olefinov do C_{13} včítane, výrazne nižší (29,3 %), do C_{18} včítane tvorí 59,6 %. S prídavkom 1 % práškoveho kysličníka titaničitého, len nasypa-ného do taveniny, ktorý sa však v tavenine dokonale nerozptýluje, je katalytický vplyv zrejmý (40,7 resp. 65,7 %), ale s ohľadom na ďaleko menší povrch kysličníka titaničitého v porovnaní s pigmentovanou surovinou je účinok slabší.

Príklad 1

Tepelným rozkladom zberovej polyetylénovej fólie, pigmentovanej s kysličníkom titaničitým (očistené vrecúška od mlieka), v slabom prúde dusíka v sklenenej banke pri teplote 400 až 450 °C, pri premývaní plynov a pár vrstvou kvapalného kondenzátu z predložej násady v predložke, bolo zachytené 78,2 % hmot. zvyšok v banke po skončení rozkladu bol 14,2 % hmot. straty odplynom 7,6 % hmot.

Zloženie: Frakcia do C_9 včítane, teplota varu do 51°/2,67 kPa 9,5 %.

Frakcia C_{10} až C_{13} včítane, teplota varu do 125°/2,67 kPa 50,2 %.

Frakcia C_{14} až C_{16} včítane, teplota varu do 190°/2,67 kPa 18,5 %.

Príklad 2

Tepelným rozkladom odpadných, nepigmentovaných bezfarebných aj farebných polyetylénových fólií (86,1 g) spolu so zvyškom po rozklade pigmentovanej kysličníkom titaničitým fólie (37,6 g) za podmienok ako v príklade 1, bolo získané 89,2 g kvapalného kondenzátu, t. j. 72,1 %, zvyšok z rozkladnej banky bol 24,5 g, t. j. 19,8 % straty odplynom 8,1 %.

Zloženie:

Frakcia do C_9	12,0 %
Frakcia C_{10} — C_{13}	33,6 %
Frakcia C_{14} — C_{18}	37,2 %
zádrž a zvyšok	10,2 %

93,0 % straty a plyny
7,0 % hmot.

Príklad 3

Postupom ako v príklade 1 a v tej istej aparátúre a za rovnakých podmienok bolo pyrolyzované 515 g voskovitého odpadného produktu z výroby vysokotlakového polyetylénu. Vzniklo 384 g (74,6 %) kvapalného kondenzátu, ktorý sa po vychladnutí zmenil na svetlo-žltú tixotropnú kryštalickú kašu. Zvyšok, ktorý sa neodparil v pyrolýznej banke, tvoril 50 g (9,7 %) voskovitej hmoty. Straty vo forme plynov a aerosólu boli 81 g (15,7 %).

Kondenzát bol podrobený vákuovej destilácii:

Frakcia do C_9	8,85 % hmot.
Frakcia do C_{10} — C_{13}	20,44 % hmot.
Frakcia do C_{14} — C_{18}	30,34 % hmot.
Frakcia nad C_{18}	36,82 % hmot.
(nedestilovaný zvyšok)	
96,45 % hmot. straty	
(ľahké podiely)	
3,55 %	

Príklad 4

Postupom ako v predošlých príkladoch, ale s prídavkom 1 % hmot. rutilového práškoveho kysličníka titaničitého, bolo pyrolyzované 463 g voskovitého polyetylénu ako v príklade 3. Po praktickom skončení rozkladu (vývoja kondenzovateľných pár) vzniklo 359,3 g kvapalného kondenzátu, t. j. 77,6 %.

Destiláciou boli získané frakcie:

Frakcia do C_9	13,4 % hmot.
Frakcia do C_{10} — C_{13}	27,3 % hmot.
Frakcia do C_{14} — C_{18}	25,0 % hmot.
Frakcia nad C_{18}	29,6 % hmot.
(nedestilovaný zvyšok)	
95,3 % hmot. straty	
(ľahké podiely)	
4,7 %	

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy lineárnych alkénov a alkánov vyznačujúcich sa tým, že sa termickému rozkladu podrobí výhradne alebo sčasti, prípadne striedavo, odpadný a zberový polyetylén, pigmentovaný s kysličníkom titaničitým, pri teplote 400 až 460 °C

za tlaku rovnakého alebo blízkeho atmosférickému, v prúde inertného plynu, pričom sa prúd plynu a pár pred predložou ochladí na teplotu väčšiu alebo rovnú 40 °C produktových uhľovodíkov a pary sa vedú vrstvou kvapalného produktu.