



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 08.04.71 (P. 147469)

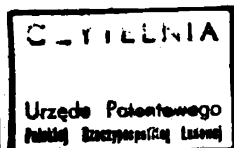
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.04.73

Opis patentowy opublikowano: 15.04.1977

MKP C07f 5/06

Int. Cl.² C07F 5/06



Twórcy wynalazku: Bogdan Thomalla, Mieczysław Zawadzki, Stefan Skrobocz

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, „Blachownia”, Kędzierzyn (Polska)

Sposób rozkładu związków glinoorganicznych i szlamów zawierających te związki, powstających w procesie wytwarzania związków glinoorganicznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób rozkładu związków glinoorganicznych i szlamów zawierających te związki, powstających w procesie wytwarzania związków glinoorganicznych, na drodze reakcji roztworów związków glinoorganicznych i szlamów w węglowodorach z wodą.

Związki glinoorganiczne stanowią jeden ze składników katalizatorów stosowanych do produkcji poliolefin znanych jako katalizatory Zieglera-Natty. Stały wzrost produkcji poliolefin stwarza wzrastające potrzeby na produkcję tego typu związków.

Wiadomo jest, że operacje ze związkami glinoorganicznymi są bardzo niebezpieczne ponieważ w zetknięciu z powietrzem związki te samorzutnie zapalają się, a w zetknięciu z takimi substancjami jak woda, alkohole itp. reagują wybuchowo. Ze względu na niebezpieczeństwa pożaru i wybuchu stosuje się mniej niebezpieczne roztwory związków glinoorganicznych w węglowodorach alifatycznych lub aromatycznych.

Przy produkcji związków glinoorganicznych i stosowaniu zachodzi potrzeba rozkładu odpadów, które nie odpowiadają wymogom przyjętych norm, rozkładu pozostałości w zbiornikach, rurociągach i aparatach po tych związkach. Podczas produkcji związków glinoorganicznych takich jak np. dwuetylochloroglin, sesquichloroetyloglin, trójetyloglin itd. powstają szlamy, które nawet po kilkukrotnym przemyciu węglowodorem, w celu usu-

2

nięcia zawartych w nich związków glinoorganicznych, w zetknięciu z powietrzem zapalają się stwarzając zagrożenie pożarowe. Przy produkcji katalizatora do polimeryzacji olefin, który otrzymuje się na drodze redukcji czterochloru tytanu związkami glinoorganicznymi nieprzereagowane związki glinoorganiczne, które stosuje się w nadmiarze, odmywa się od wytrąconego osadu węglowodorem. Przed regeneracją węglowodoru, na przykład drogą destylacji zachodzi konieczność rozkładu zawartego w nim związku glinoorganicznego.

Znane są sposoby rozkładu związków glinoorganicznych i szlamów powstałych podczas ich produkcji polegające na powolnym dodawaniu do ich roztworów lub zawiesin alkoholi, wody lub pary w specjalnie do tego celu przeznaczonych pomieszczeniach z dala od budynków i instalacji.

Rozkład alkoholem lub wodą nawet rozcieńczonych roztworów powoduje gwałtowną reakcję połączoną z wydzielaniem się gazowych węglowodorów i chlorowodoru, a wydzielające się miejscowo ciepło, powoduje gwałtowne wrzenie podawanej do rozkładu substancji, co prowadzi do rozpryskiwania a nawet do zapłonu.

Celem wynalazku było znalezienie bezpiecznego sposobu rozkładu związków glinoorganicznych i szlamów zawierających te związki, powstających w procesie wytwarzania związków glinoorganicznych.

Istota wynalazku polega na regulowanym bezpiecznym sposobie rozkładu związków glikoorganicznych i szlamów dzięki ich powolnej reakcji z niewielką ilością wody rozpuszczonej w węglowodorze w stanie nasycenia i ciągłym utrzymywaniu stanu nasycenia wodą fazy węglowodorowej.

Sposobem według wynalazku łagodny rozkład związków glikoorganicznych i szlamów zawierających te związki, powstających w procesie wytwarzania związków glikoorganicznych za pomocą wody, przeprowadza się wprowadzając związki glikoorganiczne w roztworze węglowodorowym lub szlamy zawierające związki glikoorganiczne w roztworze węglowodorowym, do warstwy węglowodorowej, nasyconej wodą znajdującej się w zbiorniku nad warstwą wodną. Proces prowadzi się w atmosferze azotu przy czym reakcja między związkami glikoorganicznymi i wodą zachodzi w fazie węglowodorowej na granicy rozdziału faz-, a stałe nasycenie fazy węglowodorowej wodą ma miejsce dzięki ciągłemu mieszaniu (mieszadło umieszczone w warstwie wodnej), które sukcesywnie powoduje nasycanie się warstw w miarę ubytku wody na granicy faz. Wydzielające się ciepło rozkładu związków glikoorganicznych i szlamów zostaje wchłonięte przez obydwie fazy, powodując równomierne ogrzanie się całego układu w granicy od 10–30°C a powstałe gazy w reakcji związków glikoorganicznych z wodą wydzielają się z układu. Chlorowodor natomiat rozpuszcza się w wodzie i reaguje z wytwarzającym się osadem wodorotlenku glinu rozpuszczając go. Taki sposób odbioru ciepła zapewnia bezpieczny rozkład nawet stężonych roztworów związków glikoorganicznych.

Sposobem według wynalazku szybkość rozkładu reguluje się szybkością odbioru ciepła.

Regulowany rozkład związków glikoorganicznych zwłaszcza sesquichloroetyloglinu, dwuetylochloglinu, trójettyloglinu rozpuszczonych w węglowodorach alifatycznych lub aromatycznych, pozostałości podestylacyjnych w roztworach węglowodorowych lub szlamów zawierających te związki przeprowadza się doprowadzając mieszaninę stopniowo do warstwy węglowodorowej nasyconej wodą aż do rozkładu całej ilości zawartej w zbiorniku. Po zakończeniu rozkładu, wodę wraz ze szlamem związków glinowych oddziela się od warstwy benzynowej, przez odprowadzenie fazy wodnej z dolnej części zbiornika. Następnie doprowadza się świeżą partię wody, przy czym w tej samej ilości rozpuszczalnika węglowodorowego można przeprowadzić rozkład następnej szarży związków glikoorganicznych.

Sposób według wynalazku prowadzi się w urządzeniu, które składa się ze zbiornika 1, zaopatrzonego w mieszadło 2 wprowadzone do warstwy wodnej. Do zbiornika wprowadza się od góry króćcem 3 związki glikoorganiczne lub szlamy albo pozostałości tych związków w roztworze węglowodorowym. Króćcem 4 doprowadza się azot utrzymujący atmosferę beztlenową od strony doprowadzania związku metaloorganicznego a króćcem 5 węglowodory. Wydzielające się gazy odpro-

wadza się z układu za pomocą króćca 6 do chłodnicy 7 a następnie do atmosfery.

Do zbiornika 1 doprowadza się ponadto króćcem 8 w celu uzupełnienia wodę a z dołu zbiornika odprowadza się króćcem 9 w roztworze wodnym produkty rozkładu związków metaloorganicznych.

Ponadto zbiornik posiada płaszcz chłodzący 10 i połączony jest ze zbiornikiem węglowodorów 11 oraz zbiornikiem związków metaloorganicznych 12.

Przykład I. Proces prowadzi się na urządzeniu przedstawionym na rysunku w atmosferze azotu doprowadzonego króćcem (4), wprowadzając do zbiornika (1) o pojemności 1500 l od dołu króćcem (8) 500 l wody, a ze zbiornika (11) króćcem (5) doprowadza się 500 l benzyny. Następnie uruchamia się zanurzone w warstwie wodnej mieszadła (2) dla przyspieszenia ustalenia się stężeń faz nasyconych na granicy fazy wodnej i benzynowej. Po czym do fazy benzynowej wprowadza się w czasie 15 minut króćcem (3) ze zbiornika (12) 100 l roztworu sesquichloroetyloglinu w benzynie o stężeniu 32% wagowych, zawierającego około 20% wagowych metalicznego glinu.

W trakcie wprowadzania do fazy benzynowej nasyconej wodą związku glikoorganicznego następuje jego rozkład z wydzielaniem chlorowodoru i gazowych węglowodorów odprowadzanych króćcem (6) przez chłodnicę (7) do atmosfery. Natomiast utworzone sole glinu jak chlorek i wodorotlenek glinu przechodzą do fazy wodnej.

W wyniku egzotermicznej reakcji rozkładu sesquichloroetyloglinu wzrasta temperatura środowiska z 20°C do 30°C. Zawartość mieszalnika chłodzi się przeponowo do temperatury wyjściowej a następnie wyłącza się mieszadło i odprowadza warstwę wodną zawierającą nieaktywny osad soli glinu króćcem (9). Operację powtarza się wprowadzając do układu świeżą wodę i nową porcję związku glikoorganicznego przeznaczonego do rozkładu. Po zakończeniu procesu rozkładu benzynę przemywa się 3-krotnie wodą i zwraca do zbiornika.

Przykład II. Próbe przeprowadza się podobnie jak w przykładzie I z tym wyjątkiem, że zamiast sesquichloroetyloglinu do mieszalnika wprowadza się 100 l roztworu dwuetylochloglinu o stężeniu 30% wagowych zawierającego około 25% wagowych chlorku magnezu i około 5% wagowych stopu magnezowo-glinowego. Temperatura w mieszalniku wzrasta o 45°C. Po ochłodzeniu środowiska do temperatura wyjściowej odprowadza się warstwę wodną zawierającą osady związków nieorganicznych magnezu i glinu.

Przykład III. Sposób rozkładu jak w przykładzie I z tym wyjątkiem, że zamiast sesquichloroetyloglinu z osadem do mieszalnika dano w ciągu 30 minut 400 l benzynowego roztworu związków glikoorganicznych pochodzących z przemysłu osadu wytworzonego w reakcji sesquichloroetyloglinu z czterochlorkiem tytanu. Temperatura w mieszalniku wzrosła zaledwie o 10°C. Do warstwy wodnej przechodzą sole glinu i tytanu.

Przykład IV. Do naczynia jak na załączonym rysunku lecz o pojemności 200 ml wprowadza się 400 ml wody, 400 ml benzyny i 10 ml stężonego kwasu solnego. Całość chłodzi się i miesza dodając z wkraplacza 50 ml benzynowego roztworu trójetylochloroglinu pochodzącego jako pozostałość z pojemnika i z roztworów z trzykrotnego płukania pojemnika benzyną. Analiza zebranych popłuczyn wykazuje zawartość 25% wagowych trójetyloglinu. Podczas wkraplania roztworu naczynie reakcyjne chłodzi się wodą. Temperatura wzrasta po 40 minutach o około 40°C, a następnie zmalała do wartości początkowej. Benzynę przemywa się wodą.

Przykład V. Do naczynia jak w przykładzie IV wprowadza się w ciągu 0,5 godziny zawieszinę pochodzącą z płukania benzyną kolby po destylacji próżniowej dwuetylochloroglinu i sesquichloroetyloglinu. Po dodaniu 100 ml zawiesziny, temperatura wzrosła o około 30°C. Po ochłodzeniu odpuszcza się dolną warstwę wodną zawierającą nieaktywny osad. Benzynę przemywa się wodą.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób rozkładu związków glinoorganicznych i szlamów zawierających te związki, powstających w procesie wytwarzania związków glinoorganicznych, na drodze reakcji roztworów związków glinoorganicznych i szlamów w węglowodorach z wodą, **znamienny tym**, że roztwór związków glinoorganicznych lub szlamów w węglowodorach wprowadza się w atmosferze azotu do strefy rozkładu składającej się z warstwy węglowodorowej i znajdującej się pod nią warstwy wodnej, przy czym warstwę wodną nieustannie miesza się tak, że warstwa węglowodorowa jest stale nasycana wodą, a doprowadzane do rozkładu związki glinoorganiczne, rozkładają się łagodnie w suspensji wodnej, zaś wydzielające się ciepło reakcji odbierane jest przez całą masę, tak, że podwyższenie temperatury w całej masie jest rzędu 10–30°C, przy czym wydzielające się w procesie produkty gazowe uchodzą do atmosfery, zaś produkty rozkładu związków glinoorganicznych przechodzą do warstwy wodnej i wraz z nią odprowadzane są na zewnątrz w sposób periodyczny po zakończeniu procesu rozkładu.

