



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

230578

(11) (B2)

(22) Přihlášeno 26 11 80
(21) (PV 8192-80)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 06 12 79
(157.384/79) Japonsko

(40) Zveřejněno 30 12 83

(45) Vydáno 15 05 86

(51) Int. Cl.³

C 07 C 7/08
C 07 C 11/167
C 07 C 11/18
C 07 C 11/20

(72) Autor vynálezu HOKARI HIROSHI, NISHITAI IWAKI, KAMAKURA (Japonsko)

(73) Majitel patentu NIPPON ZEON Co., LTD, TOKIO (Japonsko)

(54) Způsob inhibice polymerace konjugovaných dienu

1

Vynález se týká způsobu inhibice polymerace konjugovaných dienu. Zvláště se vynález týká způsobu inhibice polymerace butadienu, isoprenu a 1,3-pentadienu v dimethylformamidu při relativně vysoké teplotě.

Způsob extrakční destilace nebo absorpce v rozpouštědle s použitím polárního rozpouštědla jsou známé techniky pro oddělování vysoce čistého butadienu ve vysokém výtěžku z uhlovodíkové směsi obsahující butadien, například tzv. C₄ uhlovodíkové frakce, sestávající hlavně z n-butanu, isobutanu, n-butenu, isobutenu a butadienu, nebo pro oddělování vysoce čistého isoprenu nebo 1,3-pentadienu ve vysokém výtěžku z uhlovodíkové směsi obsahující isopren nebo 1,3-pentadien, například tzv. C₅ uhlovodíkové frakce, sestávající převážně z n-pentanu, isopentanu, n-pentenu, isoamylenu, 1,3-pentadienu, isoprenu a cyklopentadienu.

Jako rozpouštědla používaná pro tento způsob jsou známa například dimethylformamid, N-methylpyrrolidon a acetonitril.

Při provádění tohoto způsobu je rozpouštědlo, obsahující konjugovaný dien, jako je například butadien, isopren, nebo 1,3-pentadien, nevyhnutelně vystaveno působení relativně vysokých teplot, například v rozmezí 80 až 160 °C nebo výše. To způsobuje polymeraci konjugovaného dienu v rozpouštědle za vzniku nerozpustného polymeru. Následkem toho vysrážený polymer ucpává zařízení na vnitřní stěně zařízení se vytváří film z polymeru. Pro tyto nedostatky je prakticky nemožné provádět kontinuální postup v delším časovém úseku.

Zvláště při použití dimethylformamidu jako extrakčního rozpouštědla dochází ke značné tvorbě polymeru a kontinuální postup se stává obtížnějším. Dimethylformamid je však chemicky stálý a jeho teplota varu není příliš vysoká. Proto je výhodný vzhledem ke ztrátě rozpouštědla

s zahřívání. Kromě toho má dimethylformamid větší schopnost absorbovat butadien, isopren a 1,3-pentadien než jiná rozpouštědla a je dostupný za nízkou cenu. Jestliže lze tedy zabránit tvorbě polymeru v dimethylformamidu, může být dimethylformamid ekonomicky výhodným rozpouštědlem.

Obvykle je možno zabránit polymeraci konjugovaných dienu při teplotě místnosti nebo při teplotách ležících pod touto hodnotou přidávkou dobře známých inhibitorů polymerace, jako je například hydrochinon, 4-terc.butylpyrokatechin, beta-naftylamin, methylenová modř a dusitan sodný. Podrobí-li se však rozpouštědlo tepelnému zpracování po dlouhou dobu při relativně vysoké teplotě v rozmezí 80 až 160 °C nebo vyšším, snižuje se značně účinek výše zmíněných inhibitorů polymerace, takže nemohou zabránit vytváření polymerů z konjugovaných dienu.

Účelem tohoto vynálezu je proto zabránit polymeraci konjugovaného dienu při relativně vysoké teplotě v dimethylformamidu, kterého se používá jako extrakčního rozpouštědla, a tím umožnit provádění extrakční destilace kontinuálně v delším časovém úseku.

Pro uvedený účel byl již navržen přídavek různých inhibitorů polymerace, například furfuralu, benzaldehydu, nitrobenzenu a N-methylpyrrolidonu (například japonské patenty č. 20281/68 a č. 19881/70). Při použití těchto inhibitorů polymerace se plně projeví jejich inhibiční účinek na konjugované dieny, avšak při vystavení roztoku konjugovaného dienu působení vysokých teplot se zvláště furfural rychle odbourává a ztrácí úplně svůj účinek. Přidává-li se nepřetržitě podle rychlosti své spotřeby, v roztoku se vytváří produkt odbourávání a snižuje extrakční schopnost rozpouštědla.

Autoři tohoto vynálezu provedli rozsáhlé výzkumné práce týkající se výše uvedeného problému a zjistili, že když se roztok, získaný přidávkou furfuralu k dimethylformamidovému rozpouštědlu, obsahujícímu konjugovaný dien, podrobí působení vysoké teploty, tvoří se polykondenzát furfuralu, polykondenzát furfuralu a konjugovaného dienu a polykondenzát furfuralu a dimethylaminu, vzniklého rozkladem dimethylformamidu. Dále autoři vynálezu učinili poznatek, že ačkoliv směs těchto polymerů (označovaná jako polykondenzáty furfuralu) nemá dostatečný inhibiční účinek při polymeraci konjugovaného dienu, je-li přítomna ve vhodném poměru spolu s furfurem v dimethylformamidu, může účinně zabránit polymeraci konjugovaného dienu.

Vynález předpokládá způsob inhibice polymerace konjugovaných dienu při vysoké teplotě v dimethylformamidu při oddělování konjugovaného dienu z uhlovodíkové směsi, obsahující konjugovaný dien, extrakční destilací s použitím dimethylformamidu jako extrakčního rozpouštědla. Podstata vynálezu záleží v tom, že se jako inhibitor polymerace používá furfuralu a polykondenzátů furfuralu, přičemž se množství těchto inhibitorů udržuje v takovém rozsahu, aby v celkovém množství asi 1 až 12 % hmot., vztaženo na rozpouštědlo, bylo přítomno asi 0,01 až 2 % hmot. furfuralu, počítáno na rozpouštědlo, a asi 0,5 až 10 % hmot. polykondenzátů furfuralu, vztaženo na rozpouštědlo.

Způsobem podle vynálezu je možno účinně zabránit polymeraci konjugovaného dienu, například butadienu, isoprenu nebo 1,3-pentadienu, dokonce v přítomnosti rzi ze železa, která je považována za promotor polymerace konjugovaného dienu. Lze proto provádět separační proces trvale v dlouhém časovém období, aniž je nutno použít zařízení vyrobeného z drahého materiálu, například z nerezavějící oceli. Předložený vynález představuje také ekonomickou výhodu v tom, že potřebné množství furfuralu jako inhibitoru polymerace je možno značně snížit.

Množství furfuralu a polykondenzátů furfuralu, které mají být přítomny v dimethylformamidu jako inhibitory polymerace konjugovaných dienu, mohou se měnit v širokém rozsahu v závislosti na provozních podmínkách, přítomnosti rzi ze železa atd. Účelu podle vynálezu může být dosaženo udržováním množství inhibitorů v takovém rozsahu, aby v celkovém množství

asi 1 až 12 % hmot., zvláště asi 1,1 až 7 % hmot., bylo přítomno asi 0,01 až 2 % hmot., zejména asi 0,05 až 1 % hmot., furfuralu a asi 0,5 až 10 % hmot., zvláště asi 1 až 6 % hmot., polykondenzátů furfuralu. Je-li množství přítomného furfuralu menší než asi 0,01 % hmot., nemá furfural žádný účinek projevující se inhibicí polymerace. Je-li přítomen v množství větším než asi 2 % hmot., urychluje pouze tvorbu polykondenzátů furfuralu. Naproti tomu, je-li množství polykondenzátů furfuralu menší než asi 0,5 % hmot., spotřeba furfuralu se zvyšuje, což představuje ekonomickou nevýhodu. Překročí-li množství polykondenzátů 10 % hmot., snižuje se extrakční schopnost rozpouštědla a dochází k selhávání provozu.

Koncentraci furfuralu v dimethylformamidovém rozpouštědle je možno snadno regulovat kontinuálním nebo přetržitým přiváděním určitého stálého množství furfuralu do rozpouštědla. Koncentraci polykondenzátů furfuralu v rozpouštědle lze snadno udržovat tak, že se kontinuálně nebo přetržitě odvádí určité stálé množství rozpouštědla, rozpouštědlo se odděluje od polykondenzátů furfuralu a polykondenzáty se recyklují.

Je možno používat polykondenzátů furfuralu připravovaných předem nebo vytvářených in situ. Podstata vynálezu záleží v tom, že se množství furfuralu a polykondenzátů furfuralu udržují na předepsané výši během celé doby oddělování konjugovaného dienu extrakční destilací s použitím dimethylformamidu jako extrakčního činidla.

Při způsobu podle vynálezu je možno zvýšit inhibiční účinek tvorby polymerů tím, že se použije současně také látek, které jsou dobře známy jako inhibitory polymerace nebo stabilizátory nenasycených sloučenin, například dusitanu sodného, methylenové modři, fenolických sloučenin a aromatických aminů.

Způsob podle vynálezu je účinný dokonce tehdy, když jsou v extrakčním systému přítomny nasycené uhlovodíky, jako je například butan, n-pentan nebo isopentan, olefin, například n-buten, isobuten, 1-penten, 2-penten nebo 2-methyl-1-buten, vyšší acetylen, například methylacetylen nebo vinylacetylen a cyklopentadien.

Je-li tedy způsobu podle vynálezu použito k oddělování butadienu z C_4 uhlovodíkové frakce nebo oddělování isoprenu nebo 1,3-pentadienu z C_5 uhlovodíkové frakce extrakční destilací s použitím dimethylformamidu, je možno téměř úplně zabránit polymeraci butadienu, isoprenu nebo 1,3-pentadienu, přičemž nevznikají žádné potíže se zařízením následkem vysrážení polymerů.

Způsobu podle vynálezu může být kromě toho využito k oddělování parafinických a olefinických uhlovodíků ze směsi uhlovodíků, obsahující malá množství polymerovatelných konjugovaných diolefinů a vyšších acetylenů.

Způsob podle vynálezu je dále konkrétně objasněn v příkladech provedení:

Autokláv byl naplněn dimethylformamidem, furfurelem a butadienem v ekvimolárních poměrech a směs ponechána reagovat při 160 °C po dobu 24 hodin, přičemž se udržovala ve styku s velkým množstvím rzi ze železa. Po ukončení reakce byla rez odstraněna a nezreagované látky byly oddestilovány, čímž se získala směs (tj. polykondenzáty, furfuralu), sestávající z polykondenzátu furfuralu, polykondenzátu furfuralu a butadienu a polykondenzátu furfuralu a dimethylaminu v poměru 3:1+1. Těchto furfuralových polykondenzátů bylo použito v dále uvedených pokusech:

Do kolony pro extrakční destilaci butadienu byla přiváděna rychlostí 10 000 kg za hodinu C_4 uhlovodíková směs níže uvedeného složení a butadien byl oddělován kontinuální extrakční destilací při teplotě spodku kolony 120 °C.

Složení C₄ uhlovodíkové směsi:

i-butan	0,8 % hmot.
n-butan	9,5 % hmot.
1-buten, i-buten	38,7 % hmot.
trans-2-buten	5,0 % hmot.
cis-2-buten	4,0 % hmot.
1,3-butadien	40,0 % hmot.
1,2-butadien	2,0 % hmot.
ethylacetylen	
vinylacetylen	
jiné sloučeniny	

Do dimethylformamidu jako extrakčního rozpouštědla byly přidávány látky uvedené dále v tabulce a byl měřen čas, který uplynul do začátku vzniku polymeru butadienu v rozpouštědle odváděném ze spodku kolony při extrakční destilaci. Výsledky jsou zaznamenány v dále uváděné tabulce.

V pokusech č. 5 až 12 byly udržovány koncentrace furfuralu a polykondenzátů furfuralu v rozpouštědlech tak, že jejich rozsah byl stejný v celém průběhu extrakční destilace jako u inhibitorů dávkovaných v předcházejících pokusech.

T a b u l k a

Pokus	Přidávané látky (% hmot.)		Čas do vytvoření polymeru bu- tadienu (h)	Rychlost spotřeby furfuralu
	Furfural	Polykon- denzáty furfuralu		
1	0,5	-	3	nízká
2	1	-	do 20	vysoká
3	5	-	do 50	velmi vysoká
4	-	5	5	-
5	1	0,1	do 20	vysoká
6	0,1	0,5	3	nízká
7 /+/-	0,1	5	nad 100	velmi nízká
8 /+/-	0,5	2	nad 100	velmi nízká
9 /+/-	0,5	5	nad 300	velmi nízká
10 /+/-	1	0,5	nad 100	nízká
11 /+/-	1	3	nad 300	nízká
12	5	3	nad 300	velmi vysoká

/+/- - pokusy v rozsahu způsobu podle vynálezu

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob inhibice polymerace konjugovaných dienu v dimethylformamidu při vysoké teplotě při oddělování konjugovaného dienu z uhlovodíkové směsi obsahující konjugovaný dien extrakční destilací s použitím dimethylformamidu jako extrakčního rozpouštědla, vyznačující se tím, že se jako inhibitor polymerace používá furfuralu a polykondenzátů furfuralu a množství těchto inhibitorů se udržuje v rozmezí, při němž v celkovém množství 1 až 12 % hmot., vztaženo na rozpouštědlo, je v celém průběhu oddělování přítomno 0,01 až 2 % hmot. furfuralu, počítáno na rozpouštědlo a 0,5 až 10 % hmot. polykondenzátů furfuralu, vztaženo na rozpouštědlo.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že množství inhibitorů polymerace se udržuje v rozmezí, při němž v celkovém množství 1,1 až 7 % hmot., vztaženo na rozpouštědlo, je přítomno 0,05 až 1 % hmot. furfuralu, počítáno na rozpouštědlo a 1 až 6 % hmot. polykondenzátů furfuralu, vztaženo na rozpouštědlo.