



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

248 576

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 15 05 85
(21) PV 3482-85

(40) Zverejnené 17 07 86
(45) Vydané 01 01 89

(51) Int. Cl.⁴

C 08 F 4/34,
C 08 F 110/02

(75)
Autor vynálezu

KOVAL JÁN ing., ŠIMKO KAROL ing. RNDr.,
MIKULA OLDŘICH ing. CSc., MASAROVICH FRANTIŠEK ing.,
KOPERNICKÝ IVAN ing. RNDr. CSc., GOGOLA IVAN ing.,
KLEMPA VLADIMÍR ing., KAŠŠOVIC VRATKO ing. CSc.,
BUČKO MILOŠ ing., BRATISLAVA

(54)

Spôsob výroby rozpúšťadiel iniciátorov polymerizácie etylénu

Sposob výroby rozpúšťadla iniciátorov polymerizácie etylénu s teplotou varu 120 až 210 °C z rafinátu z extrakcie arómatov, alebo z petrolejovej frakcie z primárnej destilácie ropy po odstránení sírných a dusíkatých zlúčenín na katalyzátore, obsahujúcom kobalt - molybdenové, alebo nikel-naté zlúčeniny s reakciou s vodíkom s následnou dearomatizáciou vodíkom za prítomnosti katalyzátora obsahujúceho kovy VIII. skupiny periodickej sústavy prvkov, alebo ich zlúčenín. Získaný produkt má maximálny obsah aromatických uhľovodíkov 0,01 % hm, maximálny obsah síry 0,001 % hm. a maximálny obsah nenasýtených zlúčenín vyjadrených bromovým číslom 0,150 g Br na 100 g vzorky.

Vynález sa týka spôsobu výroby rozpúšťadiel iniciátorov polymerizácie etylénu pri výrobe polyetylénu z ropných frakcií, prvéžne alkanických frakcií znečistených sírnymi, aromatickými dusíkatými a olefinickými uhľovodíkmi.

Pri výrobe vysokotlakého polyetylénu používajú sa pri polymerizácii etylénu iniciátory polymerizácie ako diterciárnybutylperoxid, terciárnybutylper-2-etylhexanoát, terciárnybutylperbenzoát a terciárnybutylperpivalát rozpústené v rozpúšťadle pozostávajúcom z izoparafinických uhľovodíkov C_{12} . Od rozpúšťadiel pre iniciátory sa vyžaduje, aby obsahovali max. 0,01 % hm arómatov, 0,001 % hm sírnych zlúčenín, počítané ako síra celkova, nenasýtené zlúčeniny vyjadrené v mg Br na 100 g vzorky 150, dusíkaté zlúčeniny pod 0,001 hm % boli miešateľné s používanými iniciátormi a nerozkládali ich.

V súčasnosti používané rozpúšťadlo iniciátorov polymerizácie etylénu sa v vyrába oligomerizáciou izobuténu za prítomnosti kyslých makroporéznych iontomeničov. Zmes po oligomerizácii sa potom hydrogenuje. Destilačne sa izoluje rozpúšťadlo pozostávajúce z triméru izobutylénu s výťažkom 38 % na pôvodný izobutén.

Navýhodou uvedeného postupu je, že sa vyžaduje čistý izobutén, drahé makroporézne iontomeniče a dáva nízke výťažky 35 - 38 %.

Vynález sa týka spôsobu výroby rozpúšťadla pre iniciátory polymerizácie etylénu, pričom ako surovina sa používa zmes alkanických uhľovodíkov s teplotou bodu varu 120 až 210 °C z rafinátu extrakcie aromatických uhľovodíkov, alebo z petrolejovej frakcie z priamej destilácie ropy. Surovina sa najskôr zbaví sírnych a dusíkatých zlúčenín s reakciou s vodíkom pri tlaku 0,2 až 4,0 MPa a teplote 180 až 360 °C v prítomnosti katalyzátora, ktorý obsahuje zlúčeniny kobaltu a molybdenu alebo niklu a alebo jeho zlúčenín. Objemová rýchlosť je 0,4 až 1,6 objemu suroviny na objem katalyzátora za hodinu. Dusíkaté zlúčeniny je možné odstrániť viazaním na kyslých makroporéznych iontomeničoch typu sulfonovaných kopolymé-

rou styrénu a divinylnbenzénu.

248 576

Surovina sa ďalej podrobuje ~~dearomatizácii~~ s vodíkom pri tlaku 1,5 až 3,5 MPa, pričom vodík je v 50 až 200 %-nom nadbytku teoretického množstva pri teplote 170 až 350 °C v prítomnosti katalyzátora, ktorý obsahuje kovy VIII. skupiny periódickej sústavy prvkov, alebo ich zlúčeniny a objemová rýchlosť je 0,5 až 1,5 objemu suroviny na objem katalyzátora za hodinu.

Získaný produkt má max. obsah arómatov 0,01 % hm, max. obsah celkovej síry 0,001 % hm, max. obsah dusíkatých látok 0,005 % hm, max. obsah nenasýtených zlúčenín vyjadrený bromovým číslom 0,15 g Br na 100 g vzorky.

Uvedeným spôsobom je možné jednoduchým a technicky náročným spôsobom pripraviť rozpúšťadla, ktorými je možné nahradiť doposiaľ používané rozpúšťadla pozostávajúce z izoparafínických uhľovodíkov C₁₂.

Príklad 1.

Z benzínovej frakcie 80 až 175 °C po extrakcii arómatov-rafinátu sa oddestilujú uhľovodíky s teplotou varu do 130 °C na kolone o 30 TP a refluxnom pomere 5. Získa sa destilačný zvyšok o destilačnom rozmedzí 130 až 175 °C, s obsahom 0,1 % hm N-metylpyrolidónu, 8,6 % hm arómatov a nenasýtených zlúčenín vyjadrených bromovým číslom 4,5 g Br na 100 g vzorky. Surovina sa nasrekuje v množstve 350 ml/hod do reaktora s obsahom 300 ml kobalt-molybdenového katalyzátora cez predhrúvač, kde sa vyhreje na teplotu 280 °C. Do reaktora sa privádza vodík pri tlaku 3 MPa množstve 100 l/hod. Po výstupe z reaktora sa surovina nasrekuje do druhého reaktora, ktorý obsahuje 300 ml platínového katalyzátora vyhrievaného na 260 °C. Privádzaný vodík do reaktora v množstve 220 l/hod má tlak 3,5 MPa.

Po výstupe z reaktora sa surovina ochladí a analyzuje na obsah N-metylpyrolidónu arómatov a nenasýtených zlúčenín.

Zloženie rozpúšťadla číslo 1 :

destilačné rozmedzie 130 - 175 °C

n-metylpyrolidon 0,0005 % hm

aromáty 0,0095 % hm

bromové číslo 0,003 g Br na 100 g vzorky

Príklad 2.

248 576

Benzínová frakcia sa po odstránení arómatov - rafinát destiluje v zhode s podmienkami uvedenými v príklade 1 a prepúšťa cez makroporézny iotomenič Wofatit OK -80 v množstve 300 ml/300 ml iotomeniča za jednu hodinu pri teplote 20 °C a potom dearomatizuje v reaktore s platínovým katalyzátorom pri teplote 300 °C a parciálnom tlaku vodíka 2,7 MPa. Nástrek suroviny do reaktora je 200 ml/hod. Získa sa tým rozpúšťadlo č. 2 o nasledujúcich parametroch :

destilačné rozmedzie 131 - 175 °C

N-metylpyrolidon 0,0002 % hm

aromáty 0,009 % hm

bromové číslo 0,003 g Br na 100 g vzorky

Príklad 3.

Petrolejová frakcia s destilačným rozmedzím 135 až 200 °C s obsahom 0,077 % hm síry, 9,2 % hm arómatov a bromovým číslom 0,68 g Br na 100 g vzorky sa nasťrekuje cez predohrievač do reaktora vyhriateho na 250 °C, naplneného 300 ml nikelnatého katalyzátora. Do reaktora sa privádza vodík o tlaku 500 kPa v množstve 200 l/hod. Po výstupe z reaktora sa surovina nasťrekuje do druhého reaktora v množstve 200 ml/hod., naplneného 300 ml platínového katalyzátora a vyhrievaného na 240 °C. Do reaktora sa privádza vodík o tlaku 3,1 MPa v množstve 150 l/hod. Získa sa tým rozpúšťadlo č. 3 o nasledujúcich parametroch :

destilačné rozmedzie 140 - 200 °C
 aromáty 0,0086 % hm
 síra celkova 0,0006 % hm
 bromové číslo 0,005 g Br na 100 g vzorky

Príklad 4.

248 578

Petrolejováfrakcia 6 zložená uvedenom v príklade 3 sa nasrekuje cez predohrievač v množstve 400 ml/hod do reaktora naplneného 300 ml kobalt - molybdenového katalyzátora pri teplote 300 °C a tlaku vodíka 2,6 MPa v množstve 100 l/hod. Potom sa surovina nasrekuje v množstve 400 ml/hod do druhého reaktora s náplňou 300 ml platinového katalyzátora. Teplota v reaktore je 310 °C a tlak vodíka 3,2 MPa. Množstvo privádzaného vodíka je 200 l/hod.

Získa sa tým rozpúšťadlo číslo 4 o nasledujúcich parametroch :

destilačné rozmedzie 142 - 200 °C
 aromáty 0,0095 % hm
 síra celkova 0,0005 % hm
 bromové číslo 0,006 g Br na 100 g vzorky

V rozpúšťadlách pripravených podľa príkladu 1 až 4 bola skúšaná stabilita peroxidov a polymerizačné testy.

Výsledky sú uvedené v tabuľke č. 1

Čas hod.	Koncentracia peroxidu, % hm				
	Rozp. C ₁₂ izoparafíny	Rozp.č.1	Rozp.č.2	Rozp.č.3	Rozp.č.4
0	0,96	0,94	0,96	1,05	0,93
24	0,95	0,93	0,94	1,05	0,93
48	0,95	0,93	0,94	1,02	0,93
Polymerizačný test					
	negat.	negat.	negat.	negat.	negat.

Predmet vynálezu.

248 576

Spôsob výroby rozpúšťadla pre iniciátory polymerizácie etylénu vyzna-
čený tým, že zmes alkanických uhľovodíkov s teplotou bodu varu 120 až 210 °C
z rafinátu extrakcie aromatických uhľovodíkov, alebo z petrolejovej frakcie
z priamej destilácie rpy sa zbaví sírnych a dusíkatých zlúčenín reakciou s vo-
díkom, alebo vodík obsahujúcim plynom pri tlaku 0,2 až 4,0 MPa a teplote
180 až 360 °C v prítomnosti katalyzátora obsahujúceho zlúčeniny kobaltu a molyb-
denu, alebo niklu a/alebo jeho zlúčenín, objemovej rýchlosti 0,4 až 1,4 obje-
mu suroviny na objem katalyzátora za hodinu, alebo odstránením dusíkatých zlú-
čenín viazaním pomocou kyslých makroporéznych iontomeničov typu sulfonovaných
kopolymérov styrénu a divinylbenzénu, s následnou dearomatizáciou suroviny reak-
ciou s vodíkom, alebo vodík obsahujúcim plynom pri tlaku 1,5 až 3,5 MPa, pričom
vodík je v 50 až 200 %-nom nadbytku teoretického množstva pri teplote 170 až 350 °C
v prítomnosti katalyzátora obsahujúceho kovy VIII.skupiny periodickej sústavy
prvkov, alebo ich zlúčeniny a objemová rýchlosť je 0,5 až 1,5 objemov suroviny
na objem katalyzátora za hodinu,