



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

265 526

(11) (B1)

(13)

(51) Int. Cl.⁴

B 01 J 27/08
B 01 J 27/10
B 01 J 27/12
C 10 G 47/08

(22) Prihlášené 23 01 87

(21) PV 481-87.Z

(40) Zverejnené 10 02 89

(45) Vydané 15 12 89

(75)

Autor vynálezu

HRONEC MILAN ing. CSc., MIKULEC JOZEF ing. CSc.,
KOPERNICKÝ IVAN RNDr. ing. CSc., BRATISLAVA

(54) **Spôsob odstraňovania katalyzátora na báze chloridu hlinitého alebo fluoridu boritého z procesu výroby ropných živíc**

(57) Riešenie sa týka spôsobu odstraňovania katalytázora na báze chloridu hlinitého alebo fluoridu boritého v procese výroby ropných živíc. Podstatou riešenia je, že na reakčnú zmes obsahujúcu ropnú živicu rozpustenú v zmesi uhľovodíkov sa pôsobí v jednom až troch stupňoch kyselinou chlorovodíkovou vo forme vodného roztoku o takej koncentrácii, aby kyslosť vyjadrená v hodnotách pH bola menšia ako 3 a po oddelení vodného roztoku sa následne premýva vodou v jednom až troch stupňoch, pričom množstvo týchto roztokov k množstvu organického materiálu je v hmotnostnom pomere 2 až 0,05:1 a hmotnostný pomer kyselín vo forme vodného roztoku k množstvu vody použitej na premývanie je 5 až 0,1:1, pričom celý proces premývania sa uskutočňuje pri takej teplote, aby rozdiel hustôt uhľovodíkovej a vodnej fázy pri teplote 20 °C bol minimálne 90 kg.m⁻³. Riešenie možno využiť v petrochemickom priemysle.

Vynález sa týka spôsobu odstraňovania katalyzátora na báze chloridu hlinitého alebo fluoridu boritého v procese výroby ropných živíc.

Pre výrobu ropných živíc sa ako suroviny obvykle používajú C_4 , C_5 a C_9 frakcie vznikajúce pri pyrolýze benzínu a petroleja. Existujú však aj iné olefinické zdroje, či už monoméry alebo frakcie, ktoré sú polymerizovateľné na živice a doteraz sa najčastejšie používajú ako palivá. V závislosti od typu monomérov a molekulovej štruktúry, polymerizáciou vznikajú živice alifatické, aromatické, alifaticko-aromatické resp. cyklické. Alifatické ropné živice vznikajú polymerizáciou C_4 a C_5 frakcií, aromatické z C_9 frakcií a alifaticko-aromatické polymerizáciou C_9 a C_4 resp. C_5 frakcie. Cyklické živice sa pripravujú hydrogenáciou aromatických živíc. Polymerizácia sa môže uskutočňovať termicky, v prítomnosti radikálových iniciátorov alebo za účasti kyslých resp. bázičných katalyzátorov. Katiónová polymerizácia prebieha najčastejšie v prítomnosti Friedel - Craftsových katalyzátorov, ktoré sú na báze komplexov hliníka alebo bóru. V patentovej literatúre je popísané veľké množstvo takýchto katalyzátorov (Jap. patent 78 až 146 792; Jap. patent 75 až 7 560; Jap. patent 78 až 10 678; Jap. patent 79 až 163 988; NSR patent 2 924 164; Jap. patent 80 až 149 309), ktoré ovplyvňujú priebeh polymerizačného procesu. Voľbou katalytického systému je možné pripraviť živice s definovanými úžitkovými vlastnosťami, hlavne teplotou mäkčnutia, farbou, adhéznymi vlastnosťami, mólou hmotnosťou, kompatibilitou s inými polymérnymi látkami a pod. Pre katalyzovanie polymerizačných reakcií sa iónové katalyzátory pridávajú v množstve 0,1 až 5 hmot % počítané na olefinickú surovinu. Aby sa nezhoršovali úžitkové vlastnosti získaných ropných živíc po ich reakcii je nutné z reakčnej zmesi odstraňovať. Nedostatočné odstránenie katalyzátora z výstupného prúdu polymerizačného reaktora vyvoláva zhoršenie farby živice, zníženie jej čírosti a rozpustnosti v organických rozpúšťadlách. Obvykle sa katalyzátory rozkladajú a odstraňujú vodou alebo vodným alkalickým roztokom. Podľa niektorých postupov sa katalyzátor odstraňuje stopovými množstvami vody alebo zásaditými látkami. Kyslý katalyzátor sa pritom mení na nerozpustný hydroxid alebo komplex so zásadami, ktorý sa vyzráža a odstraňuje filtráciou. Dôležité pritom je, aby sa katalyzátor vyzrážal v ľahko filtrovateľnej forme. Častice sa zahusťujú prídavkom uhličitánu alkalických kovov alebo kovov alkalických zemín (Jap. patent 74 až 4 780) resp. tuhých adsorbentov (Jap. patent 74 až 99 587), ako je aktívne uhlie, takže sa uľahčuje filtrácia. Podľa ďalšej metódy (Jap. patent 74 až 99 588) sa výstupný prúd z reaktora (v prípade polymerizácie s BF_3) uvedie do kontaktu s vodíkom v prítomnosti hydrogenačného katalyzátora. Hydrogenácia živice a odstránenie katalyzátora sa teda uskutočňuje simultánne a zbytok vzniknutý z BF_3 katalyzátora sa odstraňuje filtráciou. Pri bezvodom odstraňovaní katalyzátora je nutné ďalej zabezpečiť úpravu a spracovanie tuhých odpadov. Separácia katalyzátora s použitím vodných roztokov často vedie k tvorbe emulzií. Tomu sa niekedy dá zabrániť prídavkom uhľovodíka do olejovej vrstvy, ktorý má vyššiu teplotu varu ako voda (Jap. patent 74 až 109 482), alebo prídavkom polyetylén, resp. polypropylénglykol monofenyl-éteru počas premývania vodou (Jap. patent 79 až 152 093). Podľa japonského patentu 76 až 148 789 sa polymerizovaná zmes premýva metanolom. V prípade, ak sa polymerizácia uskutočňuje v prítomnosti vysoko aktívneho katalyzátora, ktorý je v extrémne nízkych koncentráciách, podobne ako pri výrobe polypropylénu, tak proces výroby ropných živíc sa zjednoduší, nakoľko katalyzátor nie je potrebné z reakčnej zmesi odstraňovať. Nedostatkom takýchto vysokoaktívnych katalyzátorov však je, že sa ľahko deaktivujú stopami nečistôt, vlhkosťou a hlavne katalytickými jermi, ktoré sa vždy nachádzajú v základných surovinách pre výrobu ropných živíc. Zložitejšia situácia s odstraňovaním katalyzátora nastáva, ak sa pripravujú ropné živice s hydrofilnými vlastnosťami napríklad kopolymerizáciou nenasýtených ropných frakcií s alfa, beta nenasýtenými kyselinami alebo anhydridmi. V takýchto prípadoch veľmi ľahko vzniká emulzia, nakoľko hlinité alebo iné soli karboxylových kyselín viazané na uhľovodíkový skelet ropnej živice pôsobia ako emulgačné činidlá a ťažko dochádza k rozdeleniu vodnej a uhľovodíkovej fázy a odstráneniu polymerizačného katalyzátora.

Uvedené nedostatky sa odstraňujú spôsobom odstraňovania katalyzátora na báze chloridu hlinitého alebo fluoridu boritého z procesu ropných živíc podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že na reakčnú zmes obsahujúcu ropnú živicu rozpustenú v zmesi uhľovodíkov sa pôsobí v jednom

až troch stupňoch kyselinou chlorovodíkovou vo forme vodného roztoku o takej koncentrácii, aby kyslosť vyjadrená v hodnotách pH bola menšia ako 3 a po oddelení vodného roztoku sa následne premýva vodou v jednom až troch stupňoch, pričom množstvo týchto roztokov k množstvu organického materiálu je v hmotnostnom pomere 2 až 0,05:1 a hmotnostný pomer kyselín vo forme vodného roztoku k množstvu vody použitej na premývanie je 5 až 0,1:1, pričom celý proces premývania sa uskutočňuje pri takej teplote, aby rozdiel hustôt uhľovodíkovej a vodnej fázy pri teplote 20 °C bol minimálne 90 kg.m⁻³. Pred procesmi premývania a pôsobenia kyselinou chlorovodíkovou sa môže pridať ďalšie rozpúšťadlo nemiešajúce sa s vodou, a to v takom množstve, aby hustota výsledného roztoku pri teplote 20 °C bola maximálne 910 kg.m⁻³.

Po polymerizácii nenasýtených frakcií uhľovodíkov, prípadne v kombinácii s ďalšími olefinmi alebo polárnymi monomérmi v prítomnosti katalyzátorov typu Friedela-Craftsa sa tento najprv deaktivuje. Podľa popísaného vynálezu sa k tomu používa voda a/alebo vodné roztoky obsahujúce kyselinu chlorovodíkovú a/alebo kyselinu bromovodíkovú. Tieto premieňajú aktívne katalytické komplexy na zlúčeniny obsahujúce ako ligandy kovú molekuly vody alebo hydroxylové skupiny, čím kovové komplexy strácajú aktivitu. V závislosti od hodnoty pH vodného roztoku použitého na deaktiváciu a tiež jeho množstva, vznikajú z katalyzátora zlúčeniny, ktoré sú rozpustené alebo takmer nerozpustné vo vode alebo vodných roztokoch. Aby v procese deaktivácie katalyzátora nevznikali nerozpustné zlúčeniny, čím aby sa sťažoval proces odstránenia katalyzátora z organickej fázy tvorenej uhľovodíkovými roztokmi ropných živíc, je potrebné udržiavať pH vodných roztokov používaných na odstraňovanie katalyzátora na hodnote nižšej ako 3. To sa dosiahne používaním takých objemov vody, ktoré rozkladom halogenidových komplexov poskytujú halogénvodíkové kyseliny v množstve, že vodný roztok nadobúda hodnoty pH nižšie ako 2. V prípade potreby je možné na premývanie použiť priamo vodné roztoky halogénvodíkových kyselín, hlavne chlorovodíkovej kyseliny. Z hľadiska lepšieho odstránenia solí hliníka a/alebo bóru z organickej fázy je výhodnejšie použiť väčšie množstvá kyslých vodných roztokov, avšak tým zároveň vznikajú problémy s ich spracovaním pred kanalizáciou. Preto sa uprednostňuje niekoľkonásobné premývanie organickej fázy s menšími množstvami kyslých vodných roztokov. Obvykle sa to uskutočňuje v 2 až 4 sekciách, ktoré pozostávajú buď z miešaných nádob, alebo kolón vyplnených napríklad sitami, čím sa zabezpečuje intenzívny styk vodnej a organickej fázy. Aby sa znížilo množstvo vody potrebnej na premývanie, výhodné je protiprúdne zapojenie, t. j. premývacie roztok, napríklad z tretej sekcie sa použije na premývanie v druhej sekcii a roztok z druhej sekcie sa použije do prvej sekcie. Pri takomto zapojení sa do tretej sekcie privádza len deionizovaná voda, alebo ak sa spracovávajú polymerizačné zmesi pripravené v neprítomnosti polárnych monomérov, napríklad nenasýtených kyselín a alkoholov, fenolov a pod., tak deionizovaná voda môže obsahovať aj určité množstvo zásaditých látok, ktorými sa odstraňujú stopové množstvá halogenidových iónov. Vodný roztok z premývania v prvej sekcii obsahujúci najväčšie koncentrácie rozpustených solí deaktivovaného katalyzátora sa pred kanalizáciou vedie na ďalšie spracovanie, kde sa odstránia soli, strhnuté a vo vode rozpustené organické materiály. Pre účinné odstránenie katalyzátora z organickej fázy je výhodné v jednotlivých sekciách používať vodné roztoky s hodnotou pH nižšou ako 3 v hmotnostnom pomere 2 až 0,05:1 s výhodou 0,8 až 0,2:1 vzhľadom ku množstvu organickej fázy, pričom hmotnostný pomer kyslých vodných roztokov a vody použitej na premývanie je 5 až 0,1:1. Pre dosiahnutie dobrého a hlavne rýchleho rozdelenia organickej a vodnej fázy, je potrebné celý proces premývania a odstraňovania katalyzátora uskutočňovať pri takej teplote, aby hustoty oboch fáz neboli veľmi blízke. Totiž polymerizačnou reakciou nenasýtených uhľovodíkov vznikajú ropné živice, ktorých hustota je okolo 1 000 kg.m⁻³, niekedy aj viacej. To znamená, že v závislosti od stupňa konverzie, čiže množstva vznikajúcich ropných živíc, hustota organickej fázy sa po polymerizácii zvyšuje a približuje sa hustote vodnej fázy. Tým sa podporuje tvorba emulzií a spomaľuje sa proces rozdeľovania fáz. Ako sme zistili, rozdelenie fáz je dostatočne rýchle ak rozdiel hustôt medzi obidvoma fázami je pri teplote 20 °C viac ako 90 kg.m⁻³. To sa dá zabezpečiť zvýšením teploty, pri ktorej pribieha rozdeľovanie fáz, alebo zriadením polymerizačnej zmesi rozpúšťadlom, ktoré sa však nemieša s vodou a/alebo vodnými roztokmi, pričom toto sa pridáva k polymerizačnej zmesi v takom množstve, aby hustota výsledného roztoku bola pri teplote 20 °C maximálne 910 kg.m⁻³. Takýmito rozpúšťadlami môže byť benzén, toluén, xylény a iné uhľovodíky, ktoré

dobre rozpúšťajú ropnú živicu. Teploty, pri ktorých dochádza k dobrému a rýchlemu rozdeleniu vodnej a organickej fázy, bývajú 40 až 120 °C. Výhody odstraňovania katalyzátora spôsobom podľa vynálezu vidieť z nasledovných príkladov.

Pr í k l a d 1

Do 50 l reaktora vybaveného ohrevným a chladiacim hadom, miešadlom a prívodom na dávkovanie suroviny a katalyzátora sa navážilo 30 kg frakcie pyrolýzneho benzínu vriacej v rozsahu teplôt 130 až 190 °C s hustotou pri 20 °C 890 kg.m⁻³ obsahujúcej 34,6 % hmot. nenasýtených uhľovodíkov. Po vyhriatí reaktora na 65 °C sa v priebehu 25 minút postupne pridalo 540 g kvapalného komplexného katalyzátora obsahujúceho 507 mg AlCl₃ v 1 cm³ komplexu. Po 1,5 hodine polymerizácie pri teplote 65 ± 5 °C sa zvýšila hustota reakčnej zmesi, meraná pri 20 °C na 937 kg.m⁻³. Pridaním 4,5 dm³ deionizovanej vody sa polymerizácia zastavila, teplota vzniknutej zmesi sa upravila na 70 °C a celá zmes sa nechala bez miešania stáť 30 minút. V priebehu tejto doby došlo k rozdeleniu fáz, pričom 87,3 % hmot. katalyzátora (počítané na obsah Al³⁺ iónov) prešlo do vodnej fázy, ktorej pH pokleslo na hodnotu nižšiu ako 1 a hustota tejto fázy meraná pri teplote 20 °C sa zvýšila na 1 018 kg.m⁻³. Po oddelení fáz sa k organickej fáze pridalo 12 dm³ vodného roztoku HCl s pH 2, celá zmes sa zahriala na 70 °C, dobre premiešala a pri uvedenej teplote nechala stáť 40 minút. Do vzniknutej vodnej fázy prešlo 10,9 % hmot. pôvodného množstva katalyzátora použitého na polymerizáciu. K organickej fáze sa ešte raz pridalo 12 dm³ vody, zmes sa zahriala na 70 °C, zamiešala a po 45 minútach státia sa organická fáza oddelila a podrobila destilácii. Destiláciou za normálneho tlaku sa oddestilovala voda a uhľovodíky vriace do teplôt 150 °C. Ďalej sa destilovalo za vakuu 1,3 kPa a súčasnému prívodu vysušeného dusíka do kvapaliny. Destilácia sa ukončila, keď teplota kvapaliny vo varnej banke dosiahla teplotu 150 °C. Získaná ropná živica obsahovala 0,005 % hmot. hliníka; prítomnosť chloridových iónov sa nezistila.

Pr í k l a d 2

Podmienky polymerizácie ako v príklade 1, ale k olefinickej surovine sa pridalo 1,5 kg maleinanhydridu a množstvo katalyzátora sa zvýšilo na 590 g. Polymerizácia sa zastavila po 2,5 hodinách (hustota reakčnej zmesi pri 20 °C, 920 kg.m⁻³) prídavkom 12 dm³ vodného roztoku teploty 80 °C obsahujúceho 0,28 % hmot. Al³⁺ iónov a 0,66 % hmot. HCl. Hodnota pH tohto roztoku bola nižšia ako 1 hustota pri 20 °C 1 026 kg.m⁻³. Po 15 minútach státia sa organická fáza oddelila od vodnej fázy a pridalo sa k nej 12 dm³ vodného roztoku obsahujúceho 0,03 % hmot. Al³⁺ iónov a 0,07 % hmot. HCl s pH hodnotou nižšou ako 1. Po zahriatí uvedenej zmesi na 80 °C a dobrom vzájomnom premiešaní sa po 10 minútach státia oddelili vodná a uhľovodíková fáza. Uhľovodíková fáza sa pri teplote 80 °C znovu premyla 12 dm³ deionizovanej vody a po 10 minútach separovala od vodnej fázy. Táto fáza sa ďalej spracovala ako v príklade 1 a vzniknutá hydrofilná ropná živica obsahovala 0,03 % hmot. hliníka a neobsahovala chloridové ióny.

Pr í k l a d 3

Postupom ako v príklade 2 sa uskutočnila séria 5 polymerizácií, pričom pri odstraňovaní katalyzátora sa postupovalo tak, že pre prvý a druhý stupeň každého premývania sa použil vodný roztok z druhého a tretieho premývania predchádzajúceho pokusu. Na tretie premývanie sa použila len deionizovaná voda. Vodný roztok z prvého premývania sa po úprave kanalizoval. Takýmto protiprúdny m usporiadaním sa z každej z piatich polymerizácií získala ropná živica s výťažkom 36 až 38 % hmot. s prakticky rovnakým obsahom hlinitých iónov, ktoré sa pohybovali v intervale 0,027 až 0,035 % hmot.

Pr í k l a d 4

Reakčná zmes sa pripravila polymerizáciou 100 dielov frakcie pyrolýzneho benzínu 190 až 240 °C, hustoty 948 kg.m⁻³ pri 20 °C obsahujúcej 14,8 % hmot. naftalénu. Ako katalyzá-

tor sa použilo 1,4 dielov BF_3 -éterátu. Polymerizácia prebiehala pri teplote 90°C 1 hodinu. Vzniknutá reakčná zmes mala hustotu 986 kg.m^{-3} . Pridaním 50 dielov deionizovanej vody sa reakcia zastavila, avšak vznikla emulzia stabilná niekoľko dní pri teplote 20°C . K rozdeleniu fáz nedošlo ani zahriatím zmesi na 80°C . Avšak prídavkom 60 dielov xylénovej frakcie sa znížila hustota polymerizovanej zmesi meraná pri 20°C na 908 kg.m^{-3} , čo sa prejavilo, že pri teplote 70°C došlo k rozdeleniu vodnej a organickej fázy v priebehu 45 minút. V ďalšom premývaní sa použilo 40 dielov vody a v treťom stupni 30 dielov vody. Po oddestilovaní rozpúšťadla a nezreagovaných uhľovodíkov výsledná ropná živica (výťažok 57 % hmot.) neobsahovala bromidové ióny.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob odstraňovania katalyzátora na báze chloridu hlinitého alebo fluoridu boritého z procesu výroby ropných živíc, vyznačujúci sa tým, že na reakčnú zmes obsahujúcu ropnú živicu rozpustenú v zmesi uhľovodíkov sa pôsobí v jednom až troch stupňoch kyselinou chlorovodíkovou vo forme vodného roztoku o takej koncentrácii, aby kyslosť vyjadrená v hodnotách pH bola menšia ako 3 a po oddelení vodného roztoku sa následne vodou premýva v jednom až troch stupňoch, pričom množstvo týchto roztokov k množstvu následne vodou premýva v jednom až troch stupňoch, pričom množstvo týchto roztokov k množstvu organického materiálu je v hmotnostnom pomere 2 až 0,05:1 a hmotnostný pomer kyselín vo forme vodného roztoku k množstvu vody použitej na premývanie je 5 až 0,1:1, pričom celý proces premývania sa uskutočňuje pri takej teplote, aby rozdiel hustôt uhľovodíkovej a vodnej fázy pri teplote 20°C bol minimálne 90 kg.m^{-3} , prípadne sa pred procesmi pôsobenia kyselinou chlorovodíkovou a premývania pridá k ropnej živici rozpustenej v zmesi uhľovodíkov ďalšie rozpúšťadlo nemiešajúce sa s vodou v takom množstve, aby hustota vzniknutého roztoku pri teplote 20°C bola maximálne 910 kg.m^{-3} .