



ÚŘAD PRO VYNALEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

219355
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 10/10

(22) Přihlášeno 06 08 81
(21) [PV 5943-81]

(40) Zveřejněno 25 06 82

(45) Vydáno 15 08 85

(75)
Autor vynálezu LOFOUR PETR ing. CSc., MAREK MIROSLAV ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob polymerizace isobutylenu

1

2

Způsob výroby polyisobutylenu polymerizací isobutylenu iniciovanou dvousložkovým katalytickým systémem, kde jednou složkou jsou Friedel-Craftsovy halogenidy s výjimkou fluoridu a druhou složkou je fluorovodík ve formě roztoků jeho aduktů s nenasycenými uhlovodíky, nebo kapalnými oligomery isobutylenu.

Vynález se týká zlepšeného způsobu přípravy polyisobutylenu polymerizací isobutylenu iniciovanou katalytickými systémy složenými z Friedel-Craftsova halogenidu a fluorovodíku. Pro průmyslově prováděnou polymerizaci isobutylenu se převážně používají jako katalyzátory fluorid boritý a chlorid hlinitý. Vzhledem k vysoké katalytické aktivitě těchto Friedel-Craftsových katalysátorů probíhají polymerizace značnou rychlostí a je nutno účinným způsobem odvádět reakční teplo, zpravidla tak, že se polymerizace provádějí v roztocích za intenzivního míchání a chlazení, event. při teplotě varu nízkovroucích rozpouštědel. Byla navržena řada postupů, které umožňují omezit tuto nevýhodu polymerizace isobutylenu. Tyto postupy umožňují polymerizovat isobutylem řízenou rychlostí i při relativně vysokých koncentracích monomeru a případně i v bloku. Tak například podle čs. patentu č. 147 037 se polymerizace isobutylenu provádí v přítomnosti dvousložkových katalytických systémů, z nichž jednou složkou je chlorid titaničitý, cínčitý nebo boritý a druhou složkou bezvodý fluorovodík. Tyto dvousložkové katalytické systémy jsou vhodné pro polymerizace isobutylenu v bloku i v roztocích v různých rozpouštědlech, případně v přítomnosti jiných nenasyčených uhlovodíků. Výhodou uvedených katalytických systémů je vedle zmíněné snadné regulace rychlosti polymerizace i vysoká molekulová hmotnost produktu, v důsledku čehož lze získat polyisobutylene o vysoké molekulové hmotnosti, i při polymerizacích isobutylenu v přítomnosti ostatních nenasyčených C₄-uhlovodíků, tj. 1-buteny a 2-butenů, které se nacházejí ve zbytkové petrochemické C₄-frakci. Přímou polymerizací isobutylenu ze zbytkové C₄-frakce je možno získat polyisobutylene o různých průměrných molekulových hmotnostech, které jsou vhodné zejména k aditivaci minerálních olejů, nebo jich lze použít jako výchozí suroviny pro výrobu dalších typů aditiv minerálních olejů, případně i k jiným účelům.

Jistou nevýhodou polymerizací isobutylenu těmito katalytickými systémy je nutnost pracovat s bezvodým fluorovodíkem, který je značně korozivní a jehož plynulé a přesné dávkování naráží na některé problémy. Práce s fluorovodíkem v kapalném stavu přináší vedle problémů s přesným dávkováním velmi malých množství ještě další komplikaci, spočívající v tom, že v místě dávkování fluorovodíku do reakční směsi dochází k prudké polymerizaci a vysokému lokálnímu přehřátí reakční směsi. Plyný fluorovodík je možno dávkovat velmi přesně i v malých množstvích, nastávají však potíže způsobované kondenzací fluorovodíku v dávkovacím potrubí, vzhledem k tomu, že polymerizace jsou prováděny většinou při teplotách nižších než teplota varu bezvodého fluorovodíku (19 °C). V důsledku kon-

densace fluorovodíku dochází k jeho nepravdělnému dávkování do reakční směsi, což vede k potížím při regulaci rychlosti polymerizace. Možnost dávkování fluorovodíku v plynném stavu je navíc značně ztížena, ne-li znemožněna v případech, kdy polymerizace jsou prováděny za zvýšeného tlaku, neboť dochází ke kondenzaci fluorovodíku nejen v dávkovacím potrubí, ale i v celém dávkovacím zařízení, pokud toto nemůže být přiměřeně vyhříváno.

Tyto nevýhody lze odstranit, provede-li se polymerizace isobutylenu podle tohoto vynálezu tak, že se bezvodý fluorovodík dávkuje do reakční směsi ve formě jeho roztoku v nenasyčeném uhlovodíku, nebo v kapalných oligomerech isobutylenu, případně ve směsi uhlovodíků, obsahující jeden nebo více nenasyčených uhlovodíků. Uvedený způsob umožňuje přesné dávkování i velmi malých množství fluorovodíku a zamezuje shora uvedené komplikace. Při použití roztoků fluorovodíku v uhlovodících obsahujících dvojně vazby je přítomen fluorovodík ve formě aduktů, které při teplotách nižších než 30 °C nemají prakticky žádné korozivní vlastnosti. Tím jsou odstraněny potíže způsobené omezeným výběrem materiálů vhodných pro zhotovení dávkovacího zařízení na dávkování vysoce korozivního bezvodého fluorovodíku. S výhodou lze použít tento způsob dávkování fluorovodíku pro selektivní polymerizace isobutylenu v jeho směsích s 1-butenem, 2-buteny, butanem a isobutanem, tj. v tzv. zbytkové C₄-frakci. Příprava roztoku aduktu fluorovodíku s nenasyčeným uhlovodíkem se provádí jednoduše rozpouštěním fluorovodíku v příslušném nenasyčeném uhlovodíku, nebo ve směsi uhlovodíků za snížené teploty. Tak rozpouštěním fluorovodíku ve zbytkové C₄-frakci při -30 °C zreaguje fluorovodík s isobutylenem, který je v ní rozpouštěn na terc.butyfluorid, podobně při rozpouštění fluorovodíku v 1-buteny za téže teploty vzniká 2-fluorbutan.

Příklad 1

Pro polymerizaci bylo použito pyrolýzní C₄-frakce zbavené butadienu o tomto složení: isobutan + butan 15,3 %, 1-butan 22,3 proc., isobutylem 47,6 %, cis-2-buten + trans-2-buten 14,8 %. Dále obsahovala použitá C₄-frakce stopová množství vody (30 ppm) a butadienu. Polymerizace byla provedena takto: Do 2000 g C₄-frakce bylo při 0 °C přidáno 1,5 g chloridu titaničitého a postupně byl za stálého míchání přidáván roztok bezvodého fluorovodíku a koncentraci 3,6 hmot. % v téže C₄-frakci. Rychlost přidávání roztoku fluorovodíku byla regulována tak, aby teplota v reaktoru nepřekročila 10° Celsia. Po přidání 14 g roztoku fluorovodíku v C₄-frakci, obsahujícího 0,504 g bezvodého fluorovodíku byl z reakční směsi vy-

izolován vzniklý polyisobutylene o viskozimetrickém průměru molekulových hmotností 36 000 v množství odpovídajícím 97% konverzi.

Příklad 2

Pro polymerizaci byla použita tatáž pyrolyzní C₄-frakce jako v příkladu 1 a polymerizace byla provedena takto: Do 400 g C₄-frakce bylo při -25 °C přidáno 0,1 g chloridu titaničitého ve formě 8% roztoku v heptanu a postupně za stálého míchání a chlazení 1,5 g roztoku bezvodého fluorovodíku o koncentraci 2,5 % v téže C₄-frakci, což odpovídá 37,5 mg bezvodého fluorovodíku. Rychlost přidávání roztoku fluorovodíku byla regulována tak, aby teplota v reaktoru nepřekročila -15 °C. Potom bylo znovu přidáno 0,1 g chloridu titaničitého a 1,5 g roztoku bezvodého fluorovodíku stejným způsobem jako v počáteční fázi polymerizace. Po skončení polymerizace byl izolován polyisobutylene o viskozimetrickém průměru molekulových hmotností 56 500 a v množství odpovídajícím 98% konverzi.

Příklad 3

Při polymerizaci byla použita tatáž C₄-frakce jako v příkladu 1, polymerizace byla provedena takto: Do 400 g C₄-frakce bylo při -25 °C přidáno 0,1 g chloridu titaničitého ve formě 8% roztoku v heptanu a postupně za stálého míchání a chlazení 2 g roztoku bezvodého fluorovodíku o koncentraci 3,1 % ve směsi uhlovodíků obsahující 29,1 % isobutanu a butanu, 42,5 % 1-butenu, 0,2 % isobutylenu a 28,2 % 2-butenu, což odpovídá přídavku 62 mg bezvodého HF. Rychlost přidávání roztoku fluorovodíku byla regulována tak, aby teplota v reaktoru nepřekročila -15 °C. Potom bylo znovu přidáno 0,1 g chloridu titaničitého a 2 g roztoku fluorovodíku stejným způsobem, jako v počáteční fázi polymerizace. Po skončení polymerizace byl vyizolován polyisobutylene o viskozimetrickém průměru molekulových hmotností 63 700 a v množství odpovídajícím 97% konverzi.

Příklad 4

Pro polymerizaci byla použita tatáž C₄-frakce, jako v příkladu 1 a polymerizace byla provedena takto: Do 400 g C₄-frakce bylo při -25 °C přidáno 0,1 g chloridu tita-

ničitého ve formě 8% roztoku v heptanu a postupně za stálého míchání a chlazení 2,2 gramu roztoku bezvodého fluorovodíku o koncentraci 2,8 % v 1-butenu, což odpovídá přídavku 60 mg bezvodého fluorovodíku. Rychlost přidávání fluorovodíku byla regulována tak, aby teplota v reaktoru nepřekračovala -15 °C. Potom bylo znovu přidáno 0,1 g chloridu titaničitého a 2,2 g roztoku fluorovodíku, jako v počáteční fázi polymerizace. Po skončení polymerizace byl vyizolován polyisobutylene o viskozimetrickém průměru molekulových hmotností 65 800 v množství odpovídajícím 94% konverzi.

Příklad 5

Pro polymerizaci byla použita tatáž C₄-frakce jako v příkladu 1 a polymerizace byla provedena takto: Do 400 g C₄-frakce bylo při -60 °C přidáno 0,3 g chloridu titaničitého ve formě 8% roztoku v heptanu a postupně za stálého míchání a chlazení 4 g roztoku fluorovodíku v cyklohexenu o koncentraci 3,8 %, což odpovídá přídavku 152 mg bezvodého fluorovodíku. Rychlost přidávání roztoku fluorovodíku byla regulována tak, aby teplota v reaktoru nepřesáhla -45 °C. Po skončení polymerizace byl vyizolován polyisobutylene o viskozimetrickém průměru molekulových hmotností 185 000 v množství odpovídajícím 92,5% konverzi.

Příklad 6

Pro polymerizaci byla použita tatáž C₄-frakce jako v příkladu 1 a polymerizace byla provedena takto: Do 400 g C₄-frakce bylo při -25 °C přidáno 0,15 g chloridu titaničitého ve formě 8% roztoku v heptanu a postupně za stálého míchání 3,3 g roztoku fluorovodíku o koncentraci 3,0 % ve směsi oligomerů isobutylenu s průměrnou číselnou molekulovou hmotností rovnou 320, což odpovídá přídavku 100 mg bezvodého fluorovodíku. Rychlost přidávání fluorovodíku byla regulována tak, aby teplota v reaktoru nepřesáhla -15 °C. Potom bylo znovu přidáno 0,15 g chloridu titaničitého a 3,3 g roztoku fluorovodíku, jako v počáteční fázi polymerizace. Po skončení polymerizace byl vyizolován polyisobutylene o viskozimetrickém průměru molekulových hmotností 32 000 v množství odpovídajícím 89% konverzi.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob polymerizace isobutylenu iniciované dvojsložkovými katalytickými systémy, kde jednu složku tvoří rozpustný Friedel-Craftsov halogenid jiný než fluorid, druhou složku fluorovodík a polymerizace se provádí separátním přidáváním obou složek

při teplotách -80 až +50 °C a molárním poměrem obou složek 0,01 až 2, vyznačený tím, že fluorovodík se přidává do reakčního prostředí ve formě roztoku aduktů s nenasycenými uhlovodíky, případně s kapalnými oligomery isobutylenu.