

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y 104185

**Patent dodatkowy
do patentu _____**

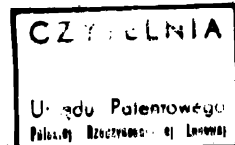
Zgłoszono: 03.09.76 (P. 192220)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 13.03.78

Opis patentowy opublikowano: 31.10.1976

Int. Cl.². B01J 31/10



Twórcy wynalazku: Kazimierz Terelak, Maciej Kiedik, Edward Grzywa,
Zdzisław Maciejewski, Jerzy Wojciechowski, Sylwester Chybowski,
Jerzy Czyż, Józef Kołt
Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”,
Kędzierzyn - Koźle (Polska)

Sposób wytwarzania katalizatora kationitowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania katalizatora kationitowego, stosowanego do syntez organicznych, prowadzonych na nieruchomym złożu, zwłaszcza do kondensacji fenolu z acetonem oraz do alkilacji fenoli.

Stosowanie kationitów jako katalizatorów jest bardzo szerokie i limitowane jest głównie ich żywotnością i odpornością na wyższe temperatury. Ich wyższość technologiczna nad klasycznymi katalizatorami jest bezsporna. Kationit handlowy powszechnie dostępny na rynku znajduje się w tak zwanej formie sodowej z grupami funkcyjnymi o wzorze $-\text{SO}_3\text{Na}$ i przed użyciem kationitu, czy to w charakterze wymiennicza jonowego w procesie uzdatniania wody, czy też w charakterze katalizatora procesów chemicznych, poddaje się wstępnie aktywacji, działając nań wodnymi roztworami kwasów mineralnych, głównie rozcieńczonym kwasem solnym w celu podstawienia jonu sodowego.

Procesy chemiczne przy użyciu kationitów jako katalizatorów, w tym syntezę dianu i alkilofenoli, na przykład nonylofenolu, prowadzi się na stacjonarnym złożu kationitu, umieszczonym na dnie sitowym.

Ze względu na właściwości kationitu, a przede wszystkim ich niską wytrzymałość mechaniczną i termiczną, jest to rozwiązanie najkorzystniejsze, gwarantujące najmniejsze straty mechaniczne kationitu. Okazało się jednak, że żywotność kationitu w warunkach, w jakich przebiega większość procesów technologicznych, jest niewystarczająca. W trakcie procesu drobne ziarna kationitu pękają a powstające w ten sposób podziarno przechodzi przez dno sitowe i dostaje się do produktu obniżając jego jakość. Poza tym następuje zatykanie dna sitowego przez opadające drobne cząstki kationitu, a w konsekwencji wzrost oporów przepływu oraz powstawanie martwych przestrzeni nad zatkaną częścią złoża. W przestrzeniach martwych gromadzi się ciepla mieszanina reakcyjna i w wyniku zbyt długiego zatrzymania rośnie stopień przereagowania substratów a na skutek wydzielania się ciepła temperatura układu wzrasta powyżej 140°C , powodując dezaktywację termiczną złoża.

Natomiast wzrost oporów przepływu powoduje wzrost ciśnienia na dno sitowe, co grozi uszkodzeniem mechanicznym reaktora. W trakcie pracy nad wyjaśnieniem przyczyn dezaktywacji i obniżenia żywotności

kationitu stwierdzono, że za powstawanie podziarna odpowiedzialne są frakcje o średnicy poniżej 0,3 mm oraz frakcje powyżej 1–1,2 mm. Handlowa postać kationitu stanowi mieszaninę ziaren o wymiarach 0,1–1,2 a nawet do 1,3 mm w formie kulek. Stwierdzono poza tym, że podziarno wykazuje największy rozrzut stopnia usieciowania, a co za tym idzie największy rozrzut współczynnika spęczenia i zanurzone w cieczy reakcyjnej silnie pęcznieje i pęka.

We frakcjach natomiast o grubości ziarna powyżej 1,0 mm, najbardziej przydatnych z punktu widzenia hydrodynamiki przepływów, występują formy zniekształcone, jak elipsoidy, sześciany i inne formy niekuliste, które z kolei charakteryzują się niską wytrzymałością mechaniczną i są mało aktywne katalitycznie. Ich aktywność sięga zaledwie 40% aktywności kationitu o uziarnieniu standardowym, to jest w zakresie 0,6–0,8 mm. W reaktorze, gdzie ze względu na warunki pracy zawsze będą występować gradienty stężeń i temperatury, ziarno kationitu w większym lub mniejszym stopniu narażone jest na pękanie, przy czym w pierwszej kolejności pękają frakcje podziarna i nadziarna. Z tego powodu dla żywotności kationitu bardzo istotne jest usunięcie tych frakcji.

Wzrost oporu przepływu, spowodowany kruszeniem się i rozpadaniem ziaren kationitu występuje również przy stosowaniu kationitu, jako wymienniczy jonowych w procesie demineralizacji wody do celów energetycznych. W tym przypadku kationity pracują jednak w cyklach wymiana-regeneracja i między każdym cyklem prowadzi się tak zwane mycie wsteczne, przepuszczając wodę od dołu złoża ku górze z tak dobraną prędkością, aby strumień cieczy płuczącej nie porywał jonitu, a tylko zanieczyszczenie mechaniczne lub wytworzone w czasie cyklu pracy podziarno. Dodatkowo stosuje się również wymieszanie złoża powietrzem. Konieczność stosowania tych operacji zalecają wytwórcy jonitów oraz podają warunki ich użycia w odpowiednich instrukcjach stosowania. Operacje te w przypadku stosowania kationitu jako wymiennicza jonowego dają dobre wyniki przywracając początkową strukturę złoża. Jednak w przypadku stosowania kationitu jako katalizatora nie mogą znaleźć zastosowania ze względu na konieczność zachowania ustalonego reżimu technologicznego i stałej wydajności z jednostki objętości reaktora. Zatrzymywanie reaktora co 24, czy też 48 godzin stawia pod znakiem zapytania możliwość stosowania kationitu jako katalizatora ze względu na niekorzystne wskaźniki techniczno-ekonomiczne.

Klasyfikacja kationitów sposobami znanymi przy jednokrotnym przepływie strumienia cieczy przez złożo prowadzi wprawdzie do wyrzucenia podziarna i form zniekształconych ale wraz z frakcjami niepożądanymi zostaje porwane około 30–50% jonitu o uziarnieniu standardowym. Dodatkowy rozdział wyrzuconego strumieniem cieczy kationitu możliwy jest dopiero przy zastosowaniu baterii klasyfikatorów złożonej co najmniej z kilku aparatów o wzrastających kolejno przekrojach. Taki sposób klasyfikacji kationitu omówiony został w podręczniku G.G. Brown- „Operacje jednostkowe”, wyd. PWT Warszawa 1960, gdzie proponuje się do tego celu układ klasyfikatorów złożony z trzech aparatów, przeznaczonych wyłącznie do celów klasyfikacji. Ponieważ po operacji klasyfikacji musi być przeprowadzona dodatkowo aktywacja złoża przez potraktowanie go kwasem mineralnym, narzuca się konieczność przeprowadzenia obu operacji w jednym reaktorze.

Istota wynalazku polega na tym, że surowy (handlowy) kationit poddaje się klasyfikacyjnej, hydraulicznej obróbce, przez kolejne, kilkakrotne przepuszczanie wody przez złożo kationitu w kierunku od dołu ku górze, ze wzrastającą prędkością w zakresie 1–30 m/godz, korzystnie 2–15 m/godz. Pczbawiony podziarna i nadziarna kationit poddaje się następnie w znany sposób aktywacji przez przepuszczanie wodnego roztworu HCl w ilości 300 g HCl na 1 litr kationitu, po czym kwaśny kationit poddaje się łagodnemu wysuszeniu powietrzem lub innym gazem do zawartości 20–30% wagowych wilgoci a dalsze usunięcie wody do zawartości 0,5–5% wagowych, korzystnie do poniżej 2% wagowych, uzyskuje się przez przepłukiwanie kationitu ciekłym medium, stanowiącym jeden z substratów prowadzonych następnie przy użyciu kationitu procesów chemicznych. Okazało się bowiem, że jeżeli przez złożo kationitu będziemy od dołu przepuszczać wodę, wówczas zaczyna ono ekspandować, to jest rozszerzać się, a po zatrzymaniu przepływu wody złożo opada, przy czym najwolniej opadają podziarno i mało aktywne zniekształcone formy kationitu. Przez kilkakrotne kolejne przepuszczanie przez złożo kationitu wody uzyskuje się klasyfikację ziarna a następnie hydrauliczne wyrzuca się frakcję podziarna i nadziarna z reaktora, przy czym ilość oddzielonej frakcji zależy od zakresu prędkości przepływu wody przez złożo.

Dla zaktywowania kationitu do celów katalizy kwasem solnym konieczne jest zastosowanie 1,5–2,5-krotnego nadmiaru HCl w stosunku do zapotrzebowania teoretycznego, licząc na zawartość grup – SO_3Na w jednostce masy kationitu.

Sposobem według wynalazku kationit, najkorzystniej podsuszony, ładuje się do reaktora wymiennika jonitowego, zalewa wodą i pozostawia co najmniej na okres 24 godzin w celu odgazowania, a następnie przepuszcza wodę od dołu z prędkością 3–5 m/godz. przez około 0,5 godzin. Następnie zatrzymuje się dopływ wody na około 0,5 godziny i ponownie przepuszcza się wodę z prędkością około 7–8 m/godzinę na okres około 15 minut, po czym przepływ zatrzymuje, następnie po około 0,5 godziny włącza z prędkością 10–12

m/godzinę i obserwuje wyciek, z którym odchodzi już podziarno i formy zniekształcone i zatrzymuje przepływ wody po 15 minutach aż do opadnięcia złoża. Następnie przepuszcza się wodę z prędkością około 15 m/godzinę i przy tym przepływie odchodzi główna część podziarna i frakcji zniekształconych, a gdy wyciek jest klarowny, przepływ wody się zatrzymuje. Dla sprawdzenia skuteczności zabiegu przepuszcza się jeszcze wodę z prędkością około 16 m/godzinę i sprawdza, czy zaczyna wypływać ziarno właściwe. Następnie odprowadza się ze złoża i rozpoczyna dozowanie od góry roztworu kwasu solnego o stężeniu 4–7% wagowych z prędkością 2–3 m/godzinę. Dawka kwasu solnego wynosi około 300 g HCl na litr kationitu. Po zakończeniu dozowania kwasu solnego płucze się kationit wodą i odprowadza wodę ze złoża, a następnie przepuszcza się przez złoże powietrze z prędkością około 10–15 m/godzinę przez 24–48 godzin do zawartości wilgoci w kationicie rzędu 20–30% wagowych. Podosuszony jonit o sypkiej postaci przeładowuje się do reaktora i przepuszcza następnie fenol porcjami lub ciągle w ilości 2–3 krotnej w stosunku do objętości złoża. Tak przygotowany kationit zawiera około 2–5% wilgoci i nadaje się do stosowania jako katalizator procesów chemicznych.

P r z y k ł a d. Do filtra o średnicy ϕ 150 mm ładuje się około 10 l kationitu wofatit KPS, zalewa wodą i pozostawia przez 24 godziny dla spęcznienia kationitu. Następnie przez złoże kationitu przepuszcza się wodę z natężeniem 2 m/h przez 0,5 godziny. Po zatrzymaniu przepływu wody złoże pozostawia się przez 0,5 godziny aż do opadnięcia i ponownie włącza się przepływ wody z prędkością 5 m/godzinę. Z wyciekem zaczyna odchodzić bardzo drobne podziarno. Następnie zatrzymuje się przepływ na 0,5 godziny i ponownie uruchamia z prędkością około 8 m/godz. W tym czasie odchodzi podziarno i część form zniekształconych. Po zatrzymaniu na okres 0,5 godziny włącza się przepływ wody z prędkością 0,2 m/h. Odchodzi teraz reszta podziarna i większość form zniekształconych. W ostatnim kolejnym dozowaniu wody z prędkością 15 m/godz. odchodzi reszta frakcji niepożądanych i zaczyna odpływać ziarno właściwe. Po zatrzymaniu kationit aktywuje się przepuszczając 5% roztwór kwasu solnego z prędkością 2–3 m/godz o ilości 300 g HCl na litr kationitu. Kationit następnie suszy się powietrzem o temperaturze otoczenia przez 30 godzin do zawartości wody w kationicie 24% wag. Następnie ładuje się kationit do reaktora i przepuszcza przez złoże fenol w temperaturze 60°C w ilości 2,5 objętości w stosunku do kationitu. Przeprowadzono próby żywotności kationitu dla reakcji kondensacji fenolu z acetonem oraz alkilacji fenolu trimerem propylenu. Równoległe prowadzono także odpowiednie syntezы na kationicie surowym regenerowanym z dostawy, nie poddawany obróbce według wynalazku. Uzyskane wyniki ilustruje tabela.

Czas pracy kationitu

	Reakcja kondensacji fenolu z acetonem	Reakcja alkilacji fenolu trimerem propylenu
Kationit nie poddawany obróbce	1600 godz	ok. 2000 godz
Kationit poddawany obróbce w/g wynalazku	4000 godz	4500 godz

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania katalizatora kationitowego, stosowanego w procesach chemicznych, na drodze klasyfikacji hydraulicznej i aktywacji kwasem mineralnym, z n a m i e n n y t y m, że przez złoże spęcznionego, surowego kationitu przepuszcza się kilkakrotnie wodę w kierunku od dołu ku górze ze wzrastającą kolejno prędkością w zakresie 1–30 m/godz, korzystnie 2–15 m/godz, odprowadza się wraz ze strumieniem wody podziarno i formy zniekształcone kationitu, a następnie aktywuje się kationit o uziarnieniu 0,6–0,8 mm przepuszczając przez złoże roztwór kwasu solnego w ilości około 300 g HCl/l kationitu, następnie zaktywowany kationit suszy się łagodnie powietrzem lub innym gazem obojętnym do zawartości 20–30% wag. wilgoci i płucze cieplym substratem reakcji, prowadzonych na tym katalizatorze do uzyskania 0,5–5% wagowych zawartości wody, korzystnie poniżej 2% wag. wody.